

ÜBER REAKTIONEN KOMPLEXER METALLAZIDE UND
SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN AUS -
GEWÄHLTEN METALL (II) KOMPLEXEN

Peter H. Kreutzer

1971

ÜBER REAKTIONEN AN KOMPLEXEN METALLAZIDEN UND
SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN AUSGEWÄHLTEN
PHOSPHINMETALL(II)KOMPLEXEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Peter H. Kreutzer
aus
Berlin

1971



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. W. Beck
2. Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 15. DEZ. 1971

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von März 1969 bis Juli 1971 im Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck
durchgeführt. Meinem Lehrer sei an dieser
Stelle für viele Anregungen, sein ständiges
Interesse und seinen freundschaftlichen Rat
herzlich gedankt.

ALLGEMEINER TEIL

I.	Struktur und Bindungsverhältnisse von Bis-(phosphin)-Komplexen $(R_3P)_2MX_2$ (X = Pseudo-halogenid) von Palladium(II), Platin(II) und Quecksilber(II)	1
	Einleitung	1
1.	Dipolmessungen	1
2.	IR-spektroskopische Untersuchungen	5
3.	^{14}N - und ^{31}P -Kernresonanzuntersuchungen	10
3.A.	^{14}N - und ^{31}P -chemische Verschiebungen metallgebundener Stickstoff- und Phosphorkerne von $(R_3P)_2MX_2$ -Komplexen	10
3.B.	Metall-Phosphor-Kopplungskonstanten phosphinhaltiger Platin(II)- und Quecksilber(II)-Verbindungen $(R_3P)_2MX_2$	18
3.C.	^{31}P -Kernresonanzuntersuchungen an Rhodium(I)-Komplexen $trans-(Ph_3P)_2Rh(CO)X$	24
II.	Reaktionen von Diazido-Komplexen $(R_3P)_2M(N_3)_2$ von Palladium(II) und Platin(II)	27
	Einleitung	27
1.	Darstellung von Azidoplatin(II)-Komplexen	28
2.	Reaktionen von Diazidobis(triphenylphosphin)-palladium(II) und -platin(II) mit Schwefel und Sulfanen	30
2.A.	Reaktionen mit Schwefelwasserstoff	30
2.B.	Reaktionen mit Tetrasulfan	32
2.C.	Darstellung von Tetrasulfidobis(triphenylphosphin)platin(II) $(Ph_3P)_2PtS_4$	33
2.D.	Reaktionen mit Schwefel	36
3.	Reaktionen von Diazidobis(triphenylphosphin)-palladium(II) und -platin(II) mit NO- und CO-Verbindungen	38

	Seite
3.A. Umsetzungen mit Nitrosylsalzen	38
3.B. Reaktionen mit Isoamylnitrit	41
3.C. Reaktionen mit N-Nitroso-Verbindungen	42
3.D. Reaktionen mit aktiven Aldehyden und Ketonen sowie Kohlenmonoxid	43
4. Cycloadditionsreaktionen	44
4.A. Reaktionen von Diazidobis(triphenylphosphin)- palladium(II) und -platin(II) mit aktivier- ten Olefinen und Isocyaniddichloriden	45
4.B. Reaktionen von Diazidobis(triphenylphosphin)- palladium(II) mit Alkinen	46
4.C. Reaktionen mit organischen Nitrilen	50
4.D. Reaktionen mit organischen Isothiocyanaten und Schwefelkohlenstoff	72
4.E. Reaktionen mit organischen Thiocyanaten	79
4.F. Reaktionen mit organischen Isocyanaten	81
LITERATURVERZEICHNIS	83

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen	96
I. Darstellung von Azidoplatin(II)-Verbindun- gen	98
I.1. Darstellung der Diazidobis(triorganylphos- phin)platin(II)-Komplexe $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	98
I.1.A. Darstellung aus den Dichloro-Komplexen	98
I.1.B. Darstellung aus Tetrachloroplatinat(II)	99
I.1.C. Darstellung aus dem Carbonato-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCO}_3$	100
II. Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ (M = Pd, Pt) mit Schwefel und Sulfanen	101
II.1. Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SH})_2$	101
II.2. Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SH})_2$	101
II.3. Reaktion mit Tetrasulfan H_2S_4	103
II.4. Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ mit Triphenyl- phosphin	103

II.5.	Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ mit 1.10-Phenanthrolin	104
II.6.	Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit Schwefel	105
II.7.	Darstellung von Dimercaptopalladium(II)- und -platin(II)-Komplexen	105
III.	Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit NO-Verbindungen sowie Kohlenmonoxid	106
III.1.	Darstellung von Di- μ -azidotetrakis(triphenylphosphin)dipalladium(II)- und -platin(II)-Salzen	106
III.2.	Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit Isoamylnitrit	106
III.3.	Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit N-Methyl-N-Nitrosoacetamid	107
III.4.	Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit N-Nitroso-methylharnstoff	108
III.5.	Reaktion von $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit CO	108
IV.	Cycloadditionsreaktionen	109
IV.1.	Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit Isocyaniddichloriden	109
IV.2.	Darstellung von Bis(4.5-dimethoxycarbonyl-triazolato)bis(triphenylphosphin)palladium(II)	109
IV.3.	Darstellung von Tetrazolato-platin(II)-Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-R}')_2$	111
IV.4.	Reaktionen von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ mit Malodinitril und Cyanessigsäuremethylester	115
IV.4.A.	Umsetzungen der Diazido-Komplexe	115
IV.4.B.	Umsetzungen der Dichloro- bzw. Diisocyanato-Komplexe	116
IV.5.	Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit CS_2 und organischen Isothiocyanaten R-NCS	117
IV.5.A.	Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit CS_2	117
IV.5.B.	Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit CH_3NCS	117
IV.5.C.	Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit CH_3NCS	118
IV.5.D.	Versuche mit Kohlendioxid und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	118
IV.6..	Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit Methylthiocyanat CH_3SCN	119

IV.6.A.	Darstellung von Bis(5-methylmercapto- tetrazolato)platin(II)	119
IV.6.B.	Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit Methyl- thiocyanat	119
IV.7.	Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit organischen Isocyanaten	120
IV.7.A.	Reaktionen mit Methylisocyanat	120
IV.7.B.	Reaktionen mit Phenylisocyanat	121
	Zusammenfassung	123

Im Text benutzte Abkürzungen:

Ph = Phenyl = C_6H_5

Ät = Äthyl = C_2H_5

Bu = n-Butyl = $n-C_4H_9$

R = Aryl- oder Alkylrest

M = Metall = Pd, Pt, Hg, Rh

X = Anion = N_3^- , NCO^- , Cl^- , Br^- u.a.

vs = sehr intensiv (für IR-Absorptionen)

s = intensiv

m = mittel

w = schwach

sh = Schulter

ALLGEMEINER TEIL

I. Struktur und Bindungsverhältnisse von Bis(phosphin)-Komplexen $(R_3P)_2MX_2$ (X = Pseudohalogenid) von Palladium(II), Platin(II) und Quecksilber(II)

Einleitung

Die Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallkomplexen sind seit langem Gegenstand vieler Diskussionen. Dabei haben sich die IR- und UV-, in den letzten Jahren zusätzlich die Kernresonanz-Spektroskopie als wichtige Methoden zur Lösung bindungstheoretischer Fragen erwiesen.

Um Aufschluß über die Struktur und Bindung speziell in phosphinhaltigen, tetrakoordinierten Komplexen $(R_3P)_2MX_2$ zu gewinnen, werden in der vorliegenden Arbeit Dipolmomente, Schwingungs- und Kernresonanz-Spektren insbesondere von Diazido- und Diisocyanatometallkomplexen untersucht.

1. Dipolmessungen

Tetrakoordinierte Komplexe von Palladium und Platin sind stets planar gebaut und können daher in der cis- und trans-Form auftreten.



cis- $(R_3P)_2MX_2$ (M = Pd, Pt)



trans- $(R_3P)_2MX_2$ (M = Pd, Pt)

Für alle untersuchten Diazido- und Diisocyanatobis(triorganylphosphin)platin(II)-Komplexe wird ein Dipolmoment von 10 bis 14 D (in Benzol) festgestellt (Tab. I).

Ähnlich hohe Werte finden sich für cis-(R₃P)₂PtCl₂-Komplexe (Lit. 14). Daher darf man annehmen, daß diese Verbindungen in der cis-Form auftreten. Dagegen liegt in Lösungen der homologen Palladium-Komplexe ein Gemisch der cis- und trans-Isomeren (Lit. 15,16), im festen Zustand wahrscheinlich nur die trans-Form vor (Lit. 17).

Tabelle I Dipolmomente (in Debye) von tetrakoordinierten Komplexen (R₃P)₂PtX₂ (in Benzol)

(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	13,1	(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-CH ₃) ₂	14,6
(Bu ₂ PhP) ₂ Pt(N ₃) ₂	13,2	(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₂ H ₅) ₂	14,0
(BuPh ₂ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	13,5	(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₃ H ₇) ₂	13,7
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	13,6	(Bu ₃ P) ₂ Pt(SPh) ₂	1,6
(Bu ₃ P) ₂ Pt(NCO) ₂	13,7	(Ph ₃ P) ₂ Pt(H)NCO	6,8
(Bu ₂ PhP) ₂ Pt(NCO) ₂	12,4	(Bu ₃ P) ₂ Hg(Cl) ₂	9,2
(BuPh ₂ P) ₂ Pt(NCO) ₂	13,8	((ÄtO) ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	11,6
(Ph ₃ P) ₂ Pt(NCO) ₂	14,0	((ÄtO)Ph ₂ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	11,8

Nach neueren Arbeiten lassen sich cis-Platin(II)-Komplexe cis-(R₃P)₂PtCl₂ thermisch - unter Zugabe von Phosphin (Lit. 18,19,23,25,26) - oder photochemisch (Lit. 20,21)

in die trans-Isomeren überführen.

Die Anwendung dieser Methoden auf Diazidoplatin(II)-Komplexe blieb erfolglos, da die Bestrahlung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ unter langsamer Zersetzung der Azidliganden zu stickstoffärmeren Produkten höheren Molekulargewichtes führt. Ein dimerer Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{N}_3)\text{M}(\text{N}_3)_2\text{M}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)$, der sich beim Bestrahlen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ bildet (Lit. 3), konnte mit Platin nicht erhalten werden.

Nach Zugabe des betreffenden Phosphins färben sich die nahezu farblosen Chloroform-Lösungen der $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ -Komplexe umso tiefer gelb, je basischer das eingesetzte Phosphin R_3P ist. Doch klingt die augenblicklich eintretende Farbvertiefung rasch wieder ab. Aus den Lösungen fallen durch Zugabe von Petroläther wieder die cis-, nach dem Aufarbeiten der Mutterlauge nur geringe Mengen ölig (trans?) Verbindungen an. Ein kleiner Anteil an trans-Isomeren kann jedoch ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Untersuchungen an phosphinhaltigen Halogeno-Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) ergaben, daß die Platin-Verbindungen in Lösung im allgemeinen als cis-Isomere vorliegen (Lit. 18,23,25), während mit Palladium Gemische aus cis- und trans-, bzw. nur trans-Isomere auftreten (Lit. 22,24,51,52).

Platin(II)-Komplexe L_2PtX_2 ($\text{L} = \text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, \text{R}_2\text{S}$) sind resistent gegenüber cis-trans-Isomerisierungen, die in Lösungen der Komplexe nur unmeßbar langsam (Lit. 26), in

Gegenwart des freien Liganden L - je nach Lösungsmittel - rascher ablaufen (Lit. 26,28,29).

Die Umwandlungsgeschwindigkeit und die Lage des cis-trans-Gleichgewichts ist von der Konzentration des Komplexes L_2PtX_2 und des freien Liganden L (Lit. 26), der Temperatur, dem Lösungsmittel und der Natur der Liganden L und X abhängig. Für $L = R_3P$ wächst der Anteil des cis-Isomeren im Gleichgewicht mit $R = Aryl > Alkyl$ (Lit. 25).

Für den Komplex $trans-(Bu_3P)_2Pt(N_4C-CF_3)_2$ wird eine Zunahme des Dipolmoments mit Abnahme der Konzentration der Benzol-Lösung beobachtet:

1,96 mMol/Ltr. $\mu(D) = 2,17$

0,95 mMol/Ltr. $\mu(D) = 5,96$

0,54 mMol/Ltr. $\mu(D) = 9,32$

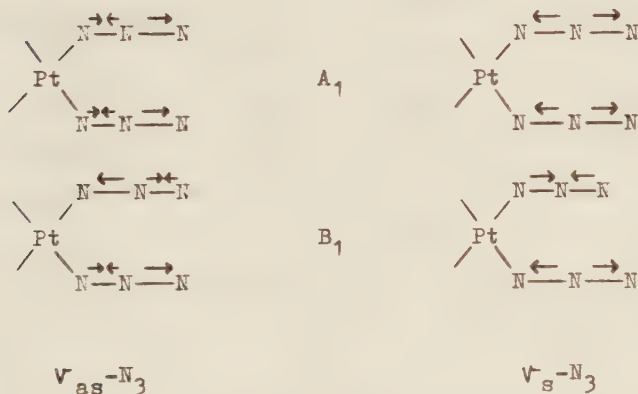
Das trans-Isomere überwiegt demnach nur bei größeren Konzentrationen des Komplexes. In phosphinhaltigen Azidoplatin(II)-Komplexen ist die größere Stabilität der cis-Isomeren noch deutlicher ausgeprägt.

In Übereinstimmung mit tetraedrischer Konfiguration zeigt der Quecksilber(II)-Komplex $(Bu_3P)_2HgCl_2$ ein hohes Dipolmoment (Tab. I).

2. IR-spektroskopische Untersuchungen

Für Azidometallkomplexe sind die antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingungsbande des koordinierten Azidions bei 2050 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} charakteristisch (Lit. 12,32,34).

Aufgrund der Auswahlregeln sollte man für cis-Diazido-bis(triorganylphosphin)metall(II)-Komplexe (Metall = Palladium, Platin) der Punktgruppe C_{2v} je zwei (der Rassen $A_1 + B_1$), für die trans-Komplexe der Punktgruppe D_{2h} je eine (der Rasse B_{1u}) Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum erwarten.



Das IR-Spektrum von cis-Diazido(1.10-phenanthrolin)-palladium(II) zeigt dementsprechend vier Banden bei 2049 cm^{-1} , 2029 cm^{-1} , 1294 cm^{-1} und 1290 cm^{-1} (Lit. 109).

Auch in den Komplexen $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ sind deutlich zwei $\nu_{\text{as}}-\text{N}_3$ -Banden zu erkennen (vgl. Tab. II und III); die weit intensitätsschwächere $\nu_{\text{s}}-\text{N}_3$ -Absorption ist jedoch nicht aufgespalten.

Tabelle II $\nu_{\text{as}}-\text{N}_3$ -Banden (cm^{-1}) von $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ -
Verbindungen (in Lösung)

$\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ in	A_1	B_1	$\epsilon_{A_1} / \epsilon_{B_1}$
Tetrahydrofuran	2057,5	2041,5	2,52
Nitroäthan	2058,0	2040,5	2,40
Dichlormethan	2059,0	2041,5	2,26
Propionitril	2057,5	2040,0	2,16
Chloroform	2060,0	2044,0	2,00
Benzol	2057,0	2039,5	2,05

$\text{cis}-(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ in	A_1	B_1	$\epsilon_{A_1} / \epsilon_{B_1}$
Tetrahydrofuran	2057,0	2042,0	2,59
Nitroäthan	2058,0	2043,0	2,24
Dichlormethan	2058,5	2043,5	2,18
Propionitril	2057,5	2042,5	2,05
Benzol	2056,0	2042,0	1,71

Tabelle II Fortsetzung

$\text{cis-(BuPh}_2\text{P)}_2\text{Pt(N}_3\text{)}_2$ in	A_1	B_1	$\epsilon_{A_1} / \epsilon_{B_1}$
Tetrahydrofuran	2057,5	2042,5	2,42
Nitroäthan	2059,0	2044,0	2,29
Dichlormethan	2057,0	2044,0	2,21
Propionitril	2057,5	2043,0	2,24
Chloroform	2059,5	2046,0	2,00
Benzol	2057,5	2042,5	2,10

$\text{cis-(Ph}_3\text{P)}_2\text{Pt(N}_3\text{)}_2$ in			
Tetrahydrofuran	2057,5	2042,5	2,66
Nitroäthan	2059,5	2044,0	2,44
Dichlormethan	2057,5	2042,5	1,98
Propionitril	2057,5	2044,0	2,05
Benzol	2061,0	2047,0	1,77

Die Lage und das Intensitätsverhältnis der beiden $\nu_{\text{as-N}_3}$ -Banden sind von der Polarität und dem Solvatationsvermögen des Lösungsmittels abhängig. Die Bande bei größeren Wellenzahlen ist stets intensiver; sie wird nach Raman-Messungen (Lit. 17) der A_1 -Schwingung zugeordnet.

Tabelle IIIa ν -N₃-Banden (cm⁻¹) einiger Azidometallkomplexe (fest in KBr)

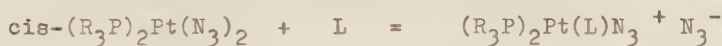
	ν_{as-N_3}		ν_{s-N_3}
(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	2060 vs	2042 sh	1290 m
(Bu ₂ PhP) ₂ Pt(N ₃) ₂	2055 vs	2035 s	1284 m
(BuPh ₂ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	2052 vs	2037 sh	1282 m
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	2054 vs	2035 vs	1280 m
(Ph ₂ CH ₃ OC ₆ H ₄ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	2054 vs	2042 sh	1278 s
((AtO) ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂	2060 vs	2025 vs	1280 m
(Ph ₃ P) ₂ Hg(N ₃) ₂	2032 vs	2020 s	1265 m
(Bu ₃ P) ₂ Hg(N ₃) ₂	2022 vs		1268 m

Tabelle IIIb ν_{as-N_3} -Banden (cm⁻¹) einiger Metallazidokomplexe (in Lösung)

(Bu ₃ P) ₃ Pt(N ₃) + N ₃ ⁻	<u>in CHCl₃ mit Bu₃P</u>	2057,5	2012,5
(Bu ₂ PhP) ₂ Pt(N ₃) + N ₃ ⁻	<u>in CHCl₃ mit Bu₂PhP</u>	2057,5	2013,5
(Bu ₃ P) ₂ Pt(DMSO)(N ₃) + N ₃ ⁻	<u>in DMSO</u>	2053,5	2001,5
(Bu ₂ PhP) ₂ Pt(DMSO)(N ₃) + N ₃ ⁻	<u>in DMSO</u>	2053,0	2001,0
(BuPh ₂ P) ₂ Pt(DMSO)(N ₃) + N ₃ ⁻	<u>in DMSO</u>	2053,0	2001,0
(Ph ₃ P) ₂ Pt(DMSO)(N ₃) + N ₃ ⁻	<u>in DMSO</u>	2053,0	2001,0
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₃)NCO	<u>in CHCl₃</u>	2055,0	
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₃)Br	<u>in CHCl₃</u>	2055,0	
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₃)Cl	<u>in CHCl₃</u>	2056,0	
(Ph ₄ As)N ₃ bzw. NaN ₃	<u>in DMSO</u>		2001,5

Lösungen der Diazidobis(triorganylphosphin)platin(II)-Komplexe $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ in Dimethylsulfoxid zeigen im IR-Spektrum zwei auffallend symmetrische Absorptionsbanden bei 2053 cm^{-1} und 2001 cm^{-1} . In Chloroform-Lösungen der Komplexe treten in Gegenwart von überschüssigem Phosphin zusätzlich Absorptionen bei 2013 cm^{-1} auf, deren Lage den $\nu_{\text{as}}\text{-N}_3$ -Schwingungen von Tetraphenylarsonium- und Natriumazid entspricht (Tab. IIIb).

Der erhebliche Anstieg der Leitfähigkeit dieser Lösungen bestätigt das Vorliegen ionischer Verbindungen, die sich, wie bei den entsprechenden Dichloroplatin(II)-Komplexen, gemäß (vgl. Lit. 19)



(L = R_3P , DMSO)

bilden (Tab. IV).

Tabelle IV Leitfähigkeit ($\text{cm}^2/\text{Mol} \cdot \Omega$) von Platin(II)-Komplexen $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ in Acetonitril

$\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$			0,95
$\text{cis}-(\text{Ph}_2\text{BuP})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$			0,85
$\text{cis}-(\text{PhBu}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$			1,30
$\text{cis}-(\text{Ph}_2\text{BuP})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	+	Ph_2BuP	115,2
$\text{cis}-(\text{PhBu}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	+	PhBu_2P	110,4

Die geringfügige Abnahme der N_3 -Valenzschwingungsfrequenzen von $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ -Komplexen mit zunehmendem π -Akzeptorvermögen des Phosphins $\text{Ph}_3\text{P} > \text{Ph}_2\text{BuP} > \text{PhBu}_2\text{P} > \text{Bu}_3\text{P}$

ist mit einer stärkeren π -Donorwirkung der Azidliganden in umgekehrter Richtung vereinbar (vgl. Tab. IIIa).

3. ^{14}N - und ^{31}P -Kernresonanzuntersuchungen

A. ^{14}N - und ^{31}P -chemische Verschiebungen metallgebundener Stickstoff- und Phosphorkerne von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ -Komplexen

Für die magnetische Abschirmung eines Kerns sind im wesentlichen ein paramagnetischer und ein diamagnetischer Term verantwortlich (Lit. 55). Starke Änderungen werden in erster Näherung dem paramagnetischen Anteil zugeschrieben (Lit. 39 bis 44).

Dieser wird für metallgebundene Stickstoffatome in Azido- und Isocyanatoplatin(II)-Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ ($\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$) wie folgt beeinflusst (vgl. Lit. 45):

Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff unter Bildung einer Metall-Ligand- σ -Bindung vergrößert, Übernahme von d-Orbitalelektronen des Metalls in Form von $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Rückbindungen in unbesetzte π -Orbitale des Liganden verringert den paramagnetischen Term. Der erste Effekt bewirkt eine Verschiebung der ^{14}N -Signale nach höherem, der zweite eine Verschiebung nach tieferem Felde.

Die relativ große Intensität der symmetrischen $\nu_s-\text{N}_3$ -Valenzschwingung, die im Azidion IR-inaktiv ist, läßt auf deutlich kovalenten Charakter der Metall-Azid-Bindung

schließen (Lit. 12). Ähnlich wie organische Azide (Lit. 37,38) zeigen die ^{14}N -NMR-Spektren der Azidliganden in $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ -Komplexen entsprechend der Nichtäquivalenz der Stickstoffatome drei Signale. Gegenüber dem freien Liganden ist dabei das ^{14}N -Signal des metallgebundenen N-Atoms stets nach höherem Felde verschoben (vgl. Lit. 38). Analoges wird für die Isocyanatoplatin(II)-Komplexe $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ beobachtet.

Tabelle V ^{14}N -chemische Verschiebungen (in ppm; bezogen auf gesättigte, wäßrige NaNO_3 -Lösung) von Diazido- und Diisocyanatoplatin(II)-Komplexen in Dichlormethan

Pt ——— N ¹ ——— N ² ——— N ³	K.v.x)			
$\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	+ 326	+ 135	+ 226	+ 49
$\text{cis}-(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	+ 344	+ 130	+ 230	+ 67
$\text{cis}-(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	+ 365(?)	+ 135	+ 230	+ 88(?)
$\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	+ 351	+ 131	+ 225	+ 74

Pt ————— N		
$\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	+ 382	+ 94
$\text{cis}-(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	+ 366	+ 78
$\text{cis}-(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	+ 347	+ 59
$\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	+ 340	+ 52

Der Betrag der ^{14}N -„Koordinationsverschiebung“ ^{x)} komplexgebundener Isocyanate in $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ wächst mit zunehmender Basizität bzw. abnehmender π -Akzeptorfähigkeit der Phosphinliganden:



Überraschenderweise wird für die Azidoplatin(II)-Komplexe $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ eine Abstufung in der umgekehrten Richtung gefunden (Tab. V).

Da komplexgebundene Azide und Isocyanate gleichermaßen schwache kovalente Metall-Ligand- σ -Bindungen ausbilden und für Azidliganden eine schwache π -Donorfähigkeit diskutiert wird (Lit. 12), kann dieses Ergebnis auf ein stärkeres π -Akzeptorvermögen der Isocyanatliganden zurückgeführt werden. Die Annahme, daß Isocyanat mehr Elektronen von Platin(II) abzieht als Azid, wird auch durch den Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen von $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{NCO}$ (1986 cm^{-1}) und $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ ($1962,5\text{ cm}^{-1}$) gestützt (Tab. X).

Aus berechneten SCF-Eigenwerten der freien Liganden ist ersichtlich (Lit. 80), daß das für die π -Donorbindung wesentliche, höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) im Azidion, das für die π -Akzeptorbindung wesentliche,

x)

Die Koordinationsverschiebung K.V. ist als die Differenz der NMR-Signale (^{14}N , ^{31}P , ^{19}F u.a.) des koordinierten und des freien Liganden definiert (Lit. 19,47 bis 50): $\text{K.V.} = \delta_{\text{M-L}} - \delta_{\text{L}}$

tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) im Isocyanation energetisch günstiger liegt.

Tabelle VI ^{31}P -chemische Verschiebungen (in ppm; bezogen auf 85%ige H_3PO_4) und Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pt-P}}$ (in Hz) von Diazo- und Diisocyanatoplatin(II)-Komplexen in Dichlormethan

	$\delta_{\text{Pt-P}}$	K.V. ^{x)}	$^1J_{\text{Pt-P}}$
$\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	+ 0,5	- 31,8	3350
$\text{cis}-(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	+ 2,1	- 24,1	3400
$\text{cis}-(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	- 4,5	- 21,6	3485
$\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	- 11,5	- 17,6	3540
$\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	+ 3,5	- 28,8	3408
$\text{cis}-(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	+ 6,8	- 19,4	3445
$\text{cis}-(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	- 1,1	- 18,2	3525
$\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$	- 7,2	- 13,3	

Im Gegensatz zu den ^{14}N -Signalen metallgebundener Stickstoffatome in Azido- und Isocyanatometall-Komplexen erfahren die ^{31}P -Signale von koordinierten Phosphinen mit wenigen Ausnahmen (Lit. 47,54; Tab. VII) eine Verschiebung nach kleinerer Feldstärke (Lit. 48,53).

Für die phosphinhaltigen Chloro- (Lit. 19), Azido- und Isocyanatoplatin(II)-Komplexe $(R_3P)_2PtX_2$ wird eine Zunahme der (negativen) „Koordinationsverschiebung“ mit abnehmender Basizität der Phosphinliganden gefunden. Ferner treten die ^{31}P -Signale der Phosphinliganden in cis- $(R_3P)_2PtX_2$ -Komplexen - mit Ausnahme der Dibromo- und Dijodo-Verbindungen (Lit. 57) - gegenüber den Signalen der trans-Isomeren bei höherem Felde auf (Tab. VI, VII).

Diese Ergebnisse können jedoch nicht im Sinne einer größeren Abschirmung der Phosphorkerne aufgrund stärkerer π -Akzeptorfähigkeit schwächer basischer Phosphine bzw. stärkerer π -Rückbindungen in cis- $(R_3P)_2PtX_2$ -Komplexen verstanden werden (vgl. Lit. 19), da in ^{31}P -NMR-Spektren analoger cis/trans-Palladium(II)-Komplexe die relative Lage der ^{31}P -Signale vertauscht ist (Lit. 51).

Nach Berechnungen von J.R. van Wazer und J.H.Letcher sollte für rein σ -gebundene Substituenten R der Phosphorverbindungen R_nP ($n = 3, 4, 5$) mit steigender Elektronegativität von R eine zunehmende Verschiebung der ^{31}P -Signale nach höherem Felde eintreten.

Bemerkenswerterweise lassen sich diese Überlegungen nicht auf phosphinhaltige Übergangsmetallkomplexe ($R = \text{Metall}$) übertragen.

So verschieben sich die ^{195}Pt - und ^{31}P -Signale von trans- $(\text{Ät}_3P)_2Pt(H)X$ mit zunehmender Elektronegativität von X nach tieferem Felde (Lit. 58, 75).

Diese Ergebnisse zeigen, daß aus den chemischen Verschiebungen allein keine eindeutigen Aufschlüsse über die Natur der Metall-Ligand-Bindungen zu erhalten sind.

Tabelle VII ^{31}P -chemische Verschiebungen (in ppm; bezogen auf 85%ige H_3PO_4) und Metall-Phosphor-Kopplungskonstanten $^1J_{\text{M-P}}$ (in Hz) verschiedener phosphinhaltiger Metall(II)-Komplexe in Dichlormethan

$\text{cis-(Bu}_3\text{P)}_2\text{PtX}_2$	$\delta_{\text{Pt-P}}$	K.V. ^{x)}	$^1J_{\text{Pt-P}}$	
X = Cl	- 1,4	- 33,7	3508	+)
Br	- 0,8	- 33,1	3479	+)
J	+ 1,1	- 31,2	3372	+)
N_3	+ 0,5	- 31,8	3350	
NCO	+ 3,5	- 28,8	3408	
$\text{N}_4\text{C-CH}_3$	+ 5,5	- 26,8	3193	
$\text{N}_4\text{C-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Ät}$	+ 6,2	- 26,1	3152	
N(CN)_2	- 1,4	- 33,7	3422	
$\text{N(SO}_2\text{CH}_3)_2$	- 1,3	- 33,6	3492	

+) aus Lit. 57

Tabelle VII Fortsetzung

trans-(Bu ₃ P) ₂ PtX ₂		$\delta_{\text{Pt-P}}$	K.V. ^{x)}	$^1J_{\text{Pt-P}}$
X	= Cl	- 4,9	- 37,2	2380 +)
	Br	0	- 32,3	2334 +)
	J	+ 7,9	- 24,4	2200 +)
	N ₃	- 12,0	- 44,3	2348
	NCO	- 10,5	- 42,8	2340
	NCS	- 10,6	- 42,9	2190
	NO ₂	- 9,8	- 42,1	2654
	N(CN) ₂	- 10,8	- 43,1	2258
	N(SO ₂ CH ₃) ₂	- 10,8	- 43,1	2263
	Phthalimid	- 10,9	- 43,2	2376
	SC ₆ H ₅	- 4,7	- 37,0	2495
	N ₄ C-CH ₃	- 10,8	- 43,1	2460
	N ₄ C-CF ₃	- 11,3	- 43,6	2372
	N ₄ C-C ₆ H ₄ CO ₂ Ät	- 11,0	- 43,3	2431
cis-(R ₃ P) ₂ Pt(N ₃) ₂				
R ₃ P	= (ÄtO) ₃ P	- 71,5	+ 66,5	5786
	(ÄtO) ₂ PhP	(- 94,8	+ 59,0	5244)
	(ÄtO)Ph ₂ P	(- 72,7	+ 36,9	4262)

+) aus Lit. 57

Tabelle VII Fortsetzung

trans-(Ph ₃ P) ₂ Pt(H)X		$\delta_{\text{Pt-P}}$	K.V. ^{x)}	$^1J_{\text{Pt-P}}$
X	= Cl	- 28,3	- 34,4	3001
	Br	- 28,5	- 34,6	2981
	J	- 28,3	- 34,4	2928
	N ₃	- 29,9	- 36,0	3046
	NCO	- 26,7	- 32,8	3016
	NCS	- 26,7	- 32,8	3002
	SCN	- 29,9	- 36,0	2934
	N(CN) ₂	- 26,9	- 33,0	2973

(Bu ₃ P) ₂ HgX ₂		$\delta_{\text{Hg-P}}$	K.V. ^{x)}	$^1J_{\text{Hg-P}}$
X	= Cl	- 27,9	- 58,4	5018
	Br	- 26,9	- 58,2	4951
	NO ₂	- 31,5	- 62,8	5127
	NO ₃	- 32,5	- 63,8	5080
	N ₃	- 30,0	- 61,3	4978
	NCO	- 29,3	- 60,6	5122
	N ₄ C-H	- 31,9	- 63,2	5046
	N ₄ C-CH ₃	- 28,7	- 60,0	5013

x)

K.V. = Koordinationsverschiebung

B. Metall-Phosphor-Kopplungskonstanten phosphinhaltiger
Platin(II)- und Quecksilber(II)-Verbindungen $(R_3P)_2MX_2$

Soweit bisher bekannt, liefert die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung (Lit. 43,69) auch für die schwereren Elemente den maßgebenden Beitrag zur Kopplung, so daß für die Größe der Kopplungskonstanten der s-Orbitalanteil in den Metall-Ligand-Bindungen und die s-Elektronendichte an den Kernorten ausschlaggebend ist (Lit. 43,57,71).

In Anlehnung an Berechnungen von J.A.Pople (Lit. 70,71) führen einige Autoren die Größe der Platin-Phosphor-Kopplungen im wesentlichen auf die Stärke und den kovalenten Charakter (s-Orbitalanteil) der Metall-Phosphor- σ -Bindung zurück (Lit. 43,57,60,74,75).

Die Größe der Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$ wird kaum durch die Anregungsenergien der Komplexe $(R_3P)_2PtX_2$ beeinflusst. So sollte die Kopplungskonstante mit zunehmender Ligandenfeldstärke der koordinierten Gruppen R_3P und X abnehmen (Lit. 57).

Die im Elektronen-Spektrum der farblosen Platin(II)-Verbindungen $cis-(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ als Schulter der CT-Banden noch erkennbaren Ligandenfelddanden (d-d) verschieben sich wie erwartet entsprechend dem zunehmenden π -Akzeptorvermögen der Phosphine in der Reihe $Bu_3P < Bu_2PhP < BuPh_2P < Ph_3P$ nach größeren Wellenzahlen (Tab. VIII). Die Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$ der Komplexe $cis-(R_3P)_2Pt(N_3)_2$

nehmen jedoch mit steigender Ligandenfeldstärke des Phosphins zu. Ebenso findet sich für die anionischen Liganden X keine Abstufung entsprechend der spektrochemischen Reihe (Lit. 56) (Tab. VI und VII).

Tabelle VIII Ligandenfeldbanden (cm^{-1}) planarer d^8 -Komplexe $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ in CHCl_3 bei 25°C

	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
$\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	29200
$\text{cis}-(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	30100
$\text{cis}-(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	30700
$\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	31300

Eine starke Abnahme der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pt-P}}$ wird bei einer Substitution von X in $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ (X = Pseudohalogenid) durch einen Alkyl-, Aryl- oder Hydrid-Liganden beobachtet (Lit. 60). Da diese neuen Liganden keine $d_{\pi\text{-P}}\pi$ -Rückbindungen ausbilden, können sie die Metall-Phosphor-Bindung - und damit die Kopplungskonstante $^1J_{\text{M-P}}$ - nur über die σ -Bindung beeinflussen. Dabei wird vorausgesetzt (Lit. 57,60), daß die Metall-Phosphor-Bindung um so schwächer wird, je kovalenter die Metall-X-Bindung ist.

Dies stützen auch MO-Berechnungen (Lit. 64,65) der Bindungsstärken M-L und M-X in komplexen L-M-X-Systemen, die für

Platin(II)-Komplexe einen größeren s-Orbitalanteil in der M-L-Bindung mit abnehmender M-X-Bindungsstärke ergeben.

Tabelle IX ^{31}P -chemische Verschiebungen (in ppm; bezogen auf 85%ige H_3PO_4) verschiedener phosphinhaltiger Metall-Komplexe in Dichlormethan

	$\delta_{\text{M-P}}$	K.V.	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	- 19,4	- 25,5	(cis)
	- 17,2	- 23,3	(trans)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$	- 23,5	- 29,6	(cis)
	- 18,8	- 24,9	(trans)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$	- 5,9	- 12,0	(cis)
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuBr}$	- 6,8	- 12,9	
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cu}(\text{NCO})$	- 3,5	- 9,6	

In allen bisher untersuchten Platin(II)-Verbindungen $(R_3P)_2PtX_2$ sind die Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$ der cis-Isomeren etwa um einen Faktor 1,5 größer als die der trans-Isomeren (Tab. VII, sowie Lit. 19,57; vgl. Abb. I).

Diesen Unterschied erklären wir nach S.O.Grim (Lit. 19) mit einem, gegenüber dem trans-Isomeren, erhöhten π -Anteil in Platin-Phosphor-Bindungen der cis-Komplexe.

Umgekehrt sind die Kopplungskonstanten $^1J_{W-P}$ von cis-Bis-(triorganylphosphin)tetracarbonylwolfram(0) $W(CO)_4(PR_3)_2$ kleiner als die der trans-Isomeren (Lit. 61), entsprechend dem größeren π -Akzeptorvermögen $CO \gg PR_3$.

In den Dichloro- (Lit. 19), Diazido- und Diisocyanatoplatin(II)-Komplexen $(R_3P)_2PtX_2$ wachsen die Kopplungskonstanten $^1J_{Pt-P}$ mit steigender π -Akzeptorfähigkeit der Phosphinliganden (Tab. VI):



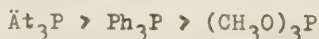
Besonders große Kopplungen treten in den Bis(phosphit)-platin(II)-Komplexen $cis((\ddot{A}tO)_{3-n}Ph_nP)_2Pt(N_3)_2$ auf (Tab. VII). Die gleiche Abhängigkeit der Kopplungskonstanten $^1J_{Rh-P}$ vom Phosphin wurde in Rhodium(I)-Komplexen $trans-(R_3P)_2Rh(CO)Cl$ festgestellt (Lit. 35).

Für tetraedrische Quecksilber(II)-Verbindungen sind $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Rückbindungen nicht zu berücksichtigen (Lit. 73). Die Kopplungskonstanten $^1J_{Hg-P}$ von $(R_3P)_2HgBr_2$ entsprechen daher der Basizität, d.h. dem σ -Donorvermögen, der koordinierten Phosphinliganden (Lit. 68).

Vernachlässigt man π -Bindungseffekte in Metall-Phosphor-Kopplungen, so sollten sich die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pt-P}}$ der Komplexe $\text{trans-}(\text{Ät}_3\text{P})_2\text{Pt(H)X}$ (Lit. 58), $\text{trans-}(\text{Ät}_3\text{P})_2\text{Pt(CH}_3\text{)X}$ (Lit. 60), $\text{trans-}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ und $\text{trans-}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt(H)X}$ in Abhängigkeit vom Liganden X für alle Komplexe gleichmäßig ändern. Ebenso ist aus den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pt-P}}$ und $^1J_{\text{Hg-P}}$ der Komplexe $\text{cis-}(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ und $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{HgX}_2$ eine übereinstimmende Folge für die Liganden X zu erwarten.

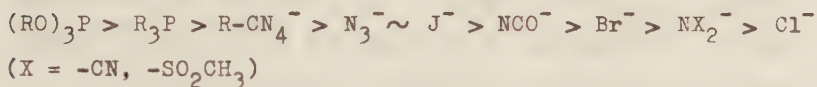
Die gemessenen Kopplungskonstanten $^1J_{\text{M-P}}$ (Tab. VII) zeigen jedoch nicht die nach der σ -Hypothese (Lit. 57,60) geforderte Gesetzmäßigkeit der Metall-Phosphor-Kopplungen für die Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtXY}$, $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ und $(\text{R}_3\text{P})_2\text{HgX}_2$. Wir führen dies auf einen $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Rückbindungsanteil in Metall-Phosphor-Bindungen zurück.

Diese Annahme wird auch durch einen Vergleich der IR-Frequenzen der $\nu(\text{Pt-Cl})$ - und $\nu(\text{Pt-H})$ -Schwingungen der Komplexe $\text{trans-}((\text{Ät}_3\text{P})_2\text{Pt(Cl)L})^+$ und $\text{trans-}((\text{Ät}_3\text{P})_2\text{Pt(H)L})^+$ ($\text{L} = \text{Ät}_3\text{P}$, Ph_3P , $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$; Lit. 76,77) mit den Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pt-L}}$ in $\text{cis-L}_2\text{PtX}_2$ gestützt. Hierbei sinken die IR-Frequenzen mit kleiner werdender Pt-Cl- bzw. Pt-H- σ -Bindungsstärke (vgl. Lit. 78,79) und zunehmendem σ -Donorvermögen der Liganden L:



Die σ -Hypothese fordert die gleiche Reihenfolge für die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pt-L}}$ in $\text{cis-L}_2\text{PtX}_2$; unsere ^{31}P -NMR-Messungen stehen dazu im Widerspruch (Tab. VII).

Wir fanden eine auffallende Abstufung der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pt-P}}$ der Komplexe $\text{cis-(Bu}_3\text{P)}_2\text{PtX}_2$ entsprechend der Stellung der Liganden X in der nephelauxetischen Serie (Lit. 56,85). Für die untersuchten Komplexe entspricht diese Reihenfolge der Liganden X auch der „trans-Effekt“-Reihe (Lit. 62):



Nach C.K.Jørgensen (Lit. 84) kann eine Abnahme der β -Werte der nephelauxetischen Serie mit einer verstärkten Delokalisierung der d-Elektronen vom Zentralatom in Richtung der Liganden X erklärt werden. Mit zunehmendem Metall-X- π -Rückbindungsanteil muß daher die π -Rückbindung in der trans-ständigen Metall-Phosphor-Bindung abnehmen.

Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß die Metall-Phosphor- π -Bindung zur Größe der Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Pt-P}}$ beiträgt.

C. ^{31}P -Kernresonanzuntersuchungen an Rhodium(I)-Komplexen

trans-(Ph₃P)₂Rh(L)X (L = CO, Ph₃P)

Durch die Kopplung mit ^{103}Rh (Kernspin 1/2) werden die ^{31}P -Signale der Phosphinliganden in trans-(Ph₃P)₂Rh(CO)X in Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Rh-P}}$ betragen, wie erwartet (Lit. 49) etwa 130 Hz; sie zeigen kaum eine Abhängigkeit vom Liganden X (Tab. Xa). Dagegen beeinflusst der Ligand X deutlich die $\nu(\text{CO})$ -Frequenz der trans-ständigen Carbonylgruppe (Tab. Xb).

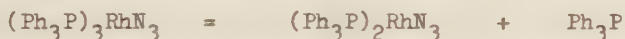
Tabelle Xa ^{31}P -chemische Verschiebungen (in ppm; bezogen auf 85%ige H₃PO₄) und Rhodium-Phosphor-Kopplungskonstanten $^1J_{\text{Rh-P}}$ (in Hz) von trans-(Ph₃P)₂Rh(L)X in Dichlormethan

trans-(Ph ₃ P) ₂ Rh(CO)X			$\delta_{\text{Rh-P}}$	K.V.	$^1J_{\text{Rh-P}}$
X =	Br		- 29,1	- 35,2	126
	N ₃		- 28,8	- 34,9	126
	NCO		- 29,5	- 35,6	128
(Ph ₃ P) ₃ RhX					
X =	N ₃		- 27,7	- 33,8	(cis zu N ₃)
			- 21,0	- 27,1	(trans zu N ₃)
	Cl		- 29,6	- 35,7	(cis zu Cl)

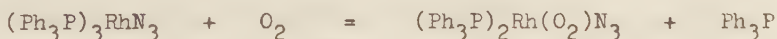
Tabelle Xb Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von Rhodium(I)-Komplexen $\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ (fest in KBr)

$\text{trans}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}-\text{X}$	$\nu(\text{Rh}-\text{X})$
X = Br	1965,0	-	313
N ₃	1962,5	2066,0	364
NCO	1986,0	2237,5	342

Überraschenderweise sind die beiden ^{31}P -Signale von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhN}_3$ nicht aufgespalten. Eine aufgrund von Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol festgestellte Dissoziation des Komplexes gemäß (Lit. 67)



kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch nicht bestätigt werden, da sich kein ^{31}P -Signal des freien Triphenylphosphins findet. Das damals gefundene Molekulargewicht ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit des Sauerstoff-Komplexes zurückzuführen: (vgl. Lit. 33,46)



Für den analogen Chloro-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ wird nur ein ^{31}P -Signal gefunden (Tab. Xa); vermutlich ist dafür ein rascher Austausch der Phosphinliganden verantwortlich.

In tetraedrischen Kupfer(I)-Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuI}$ sind die drei Phosphinliganden äquivalent; daher zeigen diese Verbindungen nur eine ^{31}P -Absorption (Tab. IX).

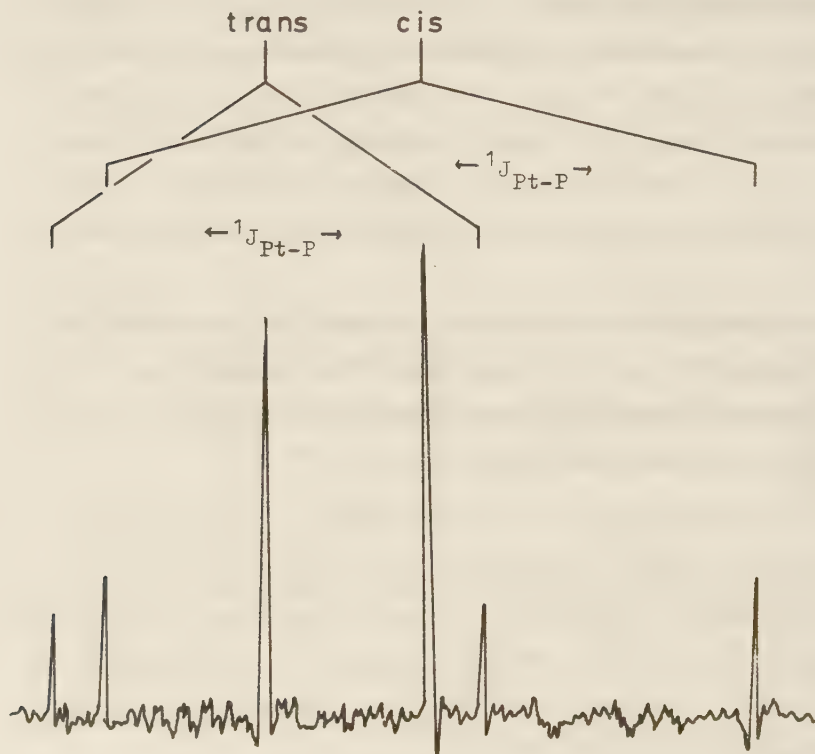


Abb. I ^{31}P -NMR-Spektrum von cis- und trans-
 $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ in Dichlormethan

II. Reaktionen von Diazido-Komplexen $(R_3P)_2M(N_3)_2$ von Palladium(II) und Platin(II)

Einleitung

Je nach Bindungspartner der N_3 -Gruppe können Azidverbindungen sehr unterschiedliche Stabilität aufweisen. Während Alkaliazide und viele organische Azide relativ stabile Substanzen darstellen, sind Schwermetallazide äußerst schlag- und temperaturempfindliche Stoffe. Erst mit Hilfe großvolumiger Kationen wie Ph_4As^+ konnte in den letzten Jahren eine Vielzahl homogener Azidometall-Komplexe gefaßt werden (Lit. 1,2,3). Ebenso ermöglichte der Einbau voluminöser Liganden wie Triphenylphosphin die Synthese neuer „gemischter“ Azidometall-Komplexe. Die Stabilität dieser thermisch ungewöhnlich beständigen Verbindungen dürfte im wesentlichen auf einer „Verdünnung“ durch die großen Kationen bzw. Liganden beruhen. Im Gegensatz zur thermischen Stabilität steht die auffallende Reaktivität der Metallazidgruppe in einigen komplexen Aziden der Übergangsmetalle.

Eingehend untersucht wurden phosphinhaltige, neutrale Komplexe des Typs $(R_3P)_2Pd(N_3)_2$, von denen sich die Triphenylphosphinverbindung durch eine besondere Reaktivität auszeichnet. So setzen sich diese Komplexe unter milden Bedingungen mit Kohlenmonoxid zu Isocyanato- (Lit. 4), mit Isonitrilen oder Nitrilen zu Tetrazolatopalladium(II)-Komplexen (Lit. 5,6) um.

In Fortführung dieser Arbeiten wurden einige weitere Azido(triorganylphosphin)platin(II)-Komplexe dargestellt und auf ihre Reaktivität hin untersucht. Bekannte Arbeitsmethoden wurden modifiziert und verallgemeinert.

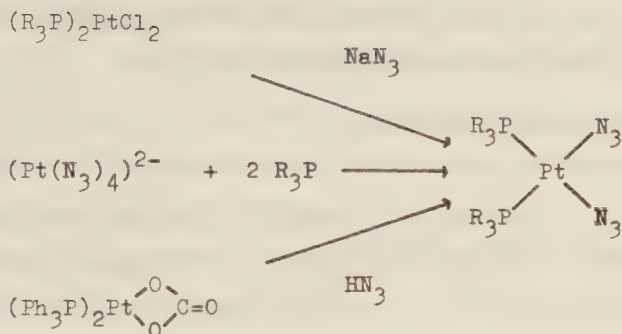
1. Darstellung von Azidoplatin(II)-Komplexen ^{x)}

Eine bequeme und ungefährliche Methode zur Darstellung von Diazidobis(triorganylphosphin)platin(II)-Verbindungen, die sich als die cis-Isomeren erwiesen (vgl. Kap. I), ist die heterogene Umsetzung der entsprechenden Dichloroplatin(II)-Komplexe mit fein zerteiltem Natriumazid in Chloroform. Zusätzlich absorbiert Natriumazid Verunreinigungen der Dichloro-Komplexe, so daß diese in Form ihrer Rohprodukte eingesetzt werden können.

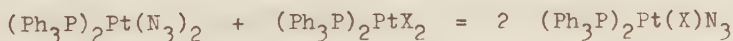
Auch durch Substitution von zwei Azidliganden in Tetraazidoplatinat(II) $(\text{Pt}(\text{N}_3)_4)^{2-}$ durch Phosphin sind diese Verbindungen zugänglich.

Cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ kann schließlich durch Reaktion einer Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 in Benzol mit Carbonatobis(triphenylphosphin)platin(II) erhalten werden.

^{x)} Herrn cand.chem. H.G.Mühlbauer danke ich für präparative Mitarbeit



Monoazidobis(triphenylphosphin)platin(II)-Verbindungen lassen sich durch Umsetzung äquimolarer Mengen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NCO}$) in heißem Chloroform gewinnen (Synproportionierung):



Nach dieser Methode wurden z.B. auch Alkyl- und Arylplatin(II)-Verbindungen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{R}')\text{X}$ erhalten (Lit. 83). Die Monoazidometall-Komplexe zeichnen sich durch eine symmetrische Form der $\nu_{\text{as}}\text{-N}_3$ -Bande aus und können daran leicht als solche erkannt werden (vgl. Tab. IIIb).

2. Reaktionen von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium(II) und -platin(II) mit Schwefel und Sulfanen

Während Übergangsmetallkomplexe mit end- und/oder brückenständigen Sulfidliganden schon lange bekannt sind, wurden bisher nur sehr wenige Hydrogensulfido-Komplexe beschrieben. Die Darstellung solcher Komplexe gelang vor kurzem durch oxidative Addition von Schwefelwasserstoff an Chlorocarbonylbis(triphenylphosphin)iridium(I) und -rhodium(I) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) (Lit. 91,92). Hydrogensulfido-Verbindungen des Platins werden durch Umsetzung von H_2S mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}$ bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Pt}$ erhalten (Lit. 93,94).

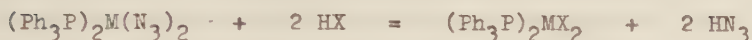
A. Reaktionen mit Schwefelwasserstoff x)

In Erweiterung der Lewis'schen Säure-Base-Definitionen (Lit. 95) lassen sich nach R.G.Pearson (Lit. 96,97) die meisten Reaktanden chemischer Umsetzungen in weiche und harte Basen bzw. Säuren einteilen. Dabei zeichnen sich allgemein Addukte aus weichen (bzw. harten) Basen und weichen (bzw. harten) Säuren durch erhöhte Stabilität aus.

In Übereinstimmung mit der Pearson'schen Klassifizierung läßt sich der Azidligand in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) durch Cyanid (Lit. 12), Chlorid, Bromid und Hydrogensulfid mit Chlor-, Brom-, Cyan- und Schwefelwasserstoff

x) Frl. cand.chem. B.Erzberger danke ich für präparative Mitarbeit

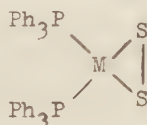
substituieren, während mit Ameisen-, Essig- oder Benzoesäure kein Austausch des Azidliganden erfolgt.



(M = Pd, Pt; X = Cl, Br, CN, SH)

Die in den Umsetzungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ (M = Pt, Pd) mit H_2S isolierten Produkte zeigen - ähnlich wie die Hydrogensulfido-Komplexe von Iridium(I) und Rhodium(I) (Lit. 92) - im IR-Spektrum keine Bande einer $\nu(\text{S-H})$ -Schwingung, die im Bereich von 2400 cm^{-1} bis 2600 cm^{-1} auftreten sollte (Lit. 31).

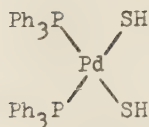
Dagegen lassen sich die Wasserstoffatome der Hydrogensulfidliganden in den ^1H -NMR-Spektren durch ein Signal bei $\tau = 8,25$ (in CDCl_3) nachweisen. Eine mögliche Disulfidstruktur



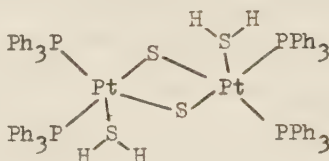
kann daher ausgeschlossen werden.

Im Bereich von 300 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} treten im IR-Spektrum von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SH})_2$ Platin-Schwefel- und Platin-Phosphor-Valenzschwingungen auf. Durch Vergleich mit ähnlichen schwefelhaltigen Platin(II)-Komplexen dürfen die Banden um 300 cm^{-1} den Platin-Schwefel-Valenzschwingungen zugeordnet werden (Tab. XI; vgl. unten).

Während Molekulargewichtsbestimmungen der Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{SH})_2$ in Chloroform für Palladium die monomere Form (1) bestätigen, muß für Platin ein Gemisch aus einer monomeren und dimeren Verbindung angenommen werden. Die Struktur der dimeren Platin-Verbindung ist unbekannt; möglicherweise entspricht sie dem von R. Ugo beschriebenen Schwefelplatin-Komplex (2) (Lit. 94).



(1)



(2)

B. Reaktionen mit Tetrasulfan

Die Umsetzungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit Tetrasulfan H_2S_4 in gekühltem Dichlormethan verlaufen unter starker Wärmetönung und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. In beiden Fällen fällt elementarer Schwefel aus der Lösung aus.

Innerhalb einer Minute färbt sich die orangegelbe Lösung des Palladium-Komplexes schokoladenbraun, die hellgelbe Lösung des Platin-Komplexes orange. In allen Reaktionen wird der Azidligand vollständig verdrängt.

Durch die heftige Zersetzung der Tetrasulfane wird der Reaktionsablauf sehr unübersichtlich. Die isolierten

phosphinhaltigen Platin- und Palladium-Komplexe stellen wahrscheinlich Gemische aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MS}_4$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MS}_5$ dar, deren Trennung und Identifizierung bisher nicht möglich war.

C. Darstellung von Tetrasulfidobis(triphenylphosphin)-
platin(II) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4$

Die Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4$ gelang durch Einwirken von Triphenylphosphin auf Ammonium-tris(pentasulfido)-platinat(IV) $(\text{NH}_4)_3\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ (Lit. 99,100,101) in Alkohol. Die aus der Lösung durch Abkühlen ausfallende Verbindung enthält meist einen höheren Anteil an Triphenylphosphin. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform entspricht sie der Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4 \times \text{CHCl}_3$. Erst nach zehnstündigem Trocknen bei 90 bis 100°C läßt sich das koordinierte Lösungsmittel entfernen.

Vor kurzem wurde durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ mit Schwefel in Benzol ebenfalls eine Verbindung der Zusammensetzung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4$ beschrieben (Lit. 98). Jedoch unterscheidet sich diese Verbindung von der oben beschriebenen erheblich in ihrem Schmelzpunkt. Die Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4$ aus $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ und Schwefel konnte nicht reproduziert werden. Nach R.Ugo (Lit. 86) werden bei ähnlichen Umsetzungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ und Schwefel in Benzol andere Sulfidoplatin(II)-Komplexe erhalten.

Da sich im IR-Spektrum von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4$ keine Bande um 590 cm^{-1} findet, die einer $\nu(\text{P}=\text{S})$ -Schwingung zuzuordnen wäre (Lit. 87), können mögliche Phosphinsulfid-Komplexe ausgeschlossen werden. Eine Zuordnung der IR-Absorptionsbanden zu S-S- und Pt-S-Schwingungen ist insofern schwierig, als in diesem Absorptionsgebiet die intensiven Banden der Triphenylphosphinliganden auftreten.

Die Absorptionen von $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ im fernen IR-Gebiet bei 490 cm^{-1} und 450 cm^{-1} können mit Sicherheit S-S-, die bei 294 cm^{-1} und 286 cm^{-1} $\nu(\text{Pt-S})$ -Schwingungen zugeschrieben werden (Lit. 100). So wurden die S-S-Schwingungen von S_8 bei 450 cm^{-1} (Lit. 34), von $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{S}_4$ bei 490 cm^{-1} bzw. von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ zwischen 460 cm^{-1} und 470 cm^{-1} (Lit. 89) gefunden.

In Dithiooxalatoplatin(II)-Komplexen $(\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2)^{2-}$ werden die Banden bei 436 cm^{-1} , 422 cm^{-1} und 322 cm^{-1} den $\nu(\text{Pt-S})$ -Schwingungen zugeordnet (Lit. 90). Entsprechende Banden werden in $(\text{Pt}(\text{S}_5)_2)^{2-}$ bei 455 cm^{-1} , 438 cm^{-1} , 304 cm^{-1} und 290 cm^{-1} festgestellt (Lit. 100).

Die Banden von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4$ um 320 cm^{-1} lassen sich daher Platin-Schwefel-Valenzschwingungen zuschreiben (Tab. XI).

Bei der Bildung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4$ aus $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ werden zwei PtS_5 -Sechsringe durch Triphenylphosphin vollständig abgebaut, ein Ring um ein Schwefelatom verkleinert und Platin(IV) zu Platin(II) reduziert. Dies ist insofern überraschend, als stabile Übergangsmetallkomplexe mit Poly-

Tabelle XI IR-Frequenzen (cm^{-1}) von schwefelhaltigen Platin-Komplexen (fest in KBr)

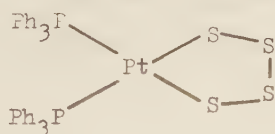
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SH})_2$	492 s, 458 m, 448 sh, 440 w, 418 w, 313 m, 289 m;
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4$	755 sh, 749 s, 742 s, 732 m, 702 sh, 699 s, 689 s, 684 s, 658 w, 614 w, 539 vs, 522 s, 510 vs, 492 s, 454 m, 438 w, 418 w, 415 w, 323 w, 311 w;
$(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3^{\text{x}}$	586 m, 490 w, 450 w, 294 sh, 286 m;

x) aus Lit. 100

chalkogenidliganden aus S_5 -Einheiten bekannt sind. Ebenso wie $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ und $(\text{Pt}(\text{S}_5)_2)^{2-}$ (Lit. 100,101) besitzt $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ (Lit. 88,89) einen sechsgliedrigen Ring mit fünf Schwefelatomen.

Fünfgliedrige Chelatringe mit vier Schwefelatomen sind für $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoS}_4$ (Lit. 131) und $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)\text{NiS}_4\text{Cl}_2$ (Lit. 132) nachgewiesen worden.

Das Auftreten eines Chelatringes mit vier Schwefelatomen ist im Einklang mit der meist größeren Stabilität fünf-gliedriger gegenüber sechsgliedrigen Ringen in Übergangs-metallkomplexen (Lit. 105,106).



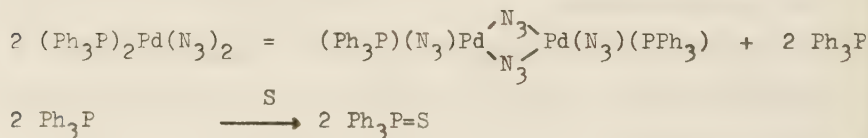
Bei der Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ und 1.10-Phenanthrolin fällt aus der alkoholischen Lösung durch Kationenaustausch eine in allen gängigen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung der Zusammensetzung $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3 \times 2 \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ aus.

D. Reaktionen mit Schwefel

Der bereits früher beschriebene neutrale, dimere Palladium-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{N}_3)\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)$ (Lit. 7) mit Azidobridgen ist besonders leicht durch Einwirken einer wäßrigen H_2O_2 -Lösung auf $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ zugänglich (Lit. 8).

Auch beim Erwärmen einer benzolischen Lösung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit Schwefelblume scheiden sich die gut ausgebildeten, roten Kristalle des zweikernigen Komplexes aus.

Die Reaktion verläuft gemäß



Triphenylphosphin wird durch Oxidation zum Triphenylphosphinsulfid, das ein schwächerer Ligand gegenüber Palladium ist, aus dem Gleichgewicht entfernt.

Der analoge Platin-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}_2(\text{N}_3)_4$ läßt sich dagegen nicht aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ und Schwefel in Benzol darstellen.

Setzt man die Komplexe $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$ ($M = Pd, Pt$) in einer Schwefelschmelze bei 120 bis 140°C um, so verläuft die Reaktion über nicht identifizierte polymere Komplexe mit end- und brückenständigen Azidliganden zu azidfreien Schwefelmetallkomplexen weiter. Dabei oxidiert Schwefel den Azidliganden zu Stickstoff:



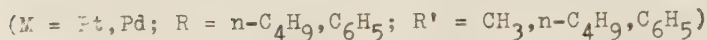
$$\Delta G = - 55 \text{ kcal/Mol (Lit. 134)}$$

Neben binären Metallsulfiden MS_x ($M = Pd, Pt$) entstehen bisher nicht geklärte Gemische phosphinhaltiger Metall-Komplexe mit unterschiedlichem Schwefelgehalt.

Extrahiert man den festen Schmelzkuchen mit Chloroform, so lassen sich aus den blaugrünen, mitunter tiefroten bis violetten Lösungen rosafarbene Substanzen isolieren, deren Zusammensetzung und Molekulargewicht auf S_8 -Moleküle hinweist. Die unerwartete Färbung ist möglicherweise auf Spuren von Metallverunreinigungen oder S_x^{2+} -Kationen (Lit. 130) zurückzuführen.

E. Reaktionen mit organischen Disulfiden

Die Umsetzungen einiger organischer Disulfide $R'-S-S-R'$ mit Diazidobis(triorganylphosphin)platin(II) oder -palladium(II) führen nach mehrstündigem Erwärmen unter Rückfluß in Chloroform oder Benzol und in Gegenwart von überschüssigem Phosphin zu Alkyl- bzw. Arylthio-Komplexen:



Unter Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung wird der Azidligand zu Stickstoff oxidiert. Nach Dipol- und ^{31}P -NMR-Messungen kommt dabei der Platin-Verbindung $(Bu_3P)_2Pt(SPh)_2$ die trans-Struktur zu (vgl. Kap. I).

Führt man die Umsetzungen von $(R_3P)_2M(N_3)_2$ nicht in Gegenwart von überschüssigem Phosphin durch, so werden phosphinärmere, mitunter sogar phosphinfreie Substanzen erhalten.

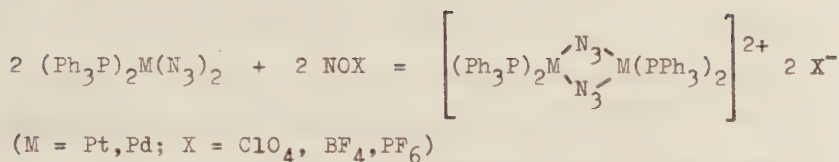
3. Reaktionen von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium(II) und -platin(II) mit NO- und CO-Verbindungen

A. Umsetzungen mit Nitrosylsalzen NOX (X = ClO₄, BF₄, PF₆)

Nach Arbeiten von F.Seel (Lit 110) reagiert das Nitrosylkation NO^+ mit dem freien Azidion unter Bildung von Stickstoff und Distickstoffoxid. Bei der Umsetzung von NO^+ -Salzen mit komplexgebundenem Azid erschien daher die Bildung von N_2 - oder N_2O -Komplexen möglich (Lit. 111). So konnten vor kurzem auf diesem Wege Stickstoff-Komplexe von Ruthenium erhalten werden (Lit. 103).

Die Reaktionen von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium(II) und -platin(II) verlaufen jedoch rasch und quantitativ unter Bildung der azidverbrückten Kationen, die auch mit Bortrifluorid (Lit. 8) sowie mit Trialkyloxonium-Salzen (Lit.110)

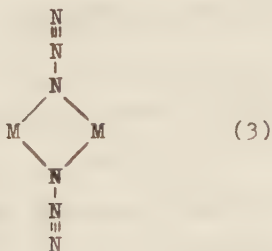
zugänglich sind.



Es erfolgt somit eine Azidabstraktion; der primär anzunehmende koordinativ ungesättigte Monoazido-Komplex dimerisiert sich zum stabilen zweikernigen Kation.

Taube et al. (Lit. 111) konnten am Beispiel der Reaktion von $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{N}_3)^{2+}$ mit NO^+ zeigen, daß diese Umsetzung zur Einführung neuer Liganden geeignet ist, d.h. der Azidligand ist zusammen mit NO^+ eine ausgezeichnete „leaving group“, die durch neue Liganden ersetzt werden kann.

Die mit Ausnahme der Perchlorat-Salze nicht explosiven Verbindungen $((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2)_2\text{X}_2$ zeigen im IR-Spektrum die für Azid-Brücken charakteristischen $\nu_{\text{as-N}_3}$ -Banden bei 2080 cm^{-1} bis 2100 cm^{-1} (Tab. XII). Das dimere Anion $((\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2)_2^{2-}$ (Lit. 4,12) wurde röntgenographisch untersucht und eine Brückenstruktur gemäß (3)



festgestellt (Lit. 102).

Da bisher alle azidverbrückten Platin- und Palladium-Komplexe die $\nu_{\text{as-N}_3}$ -Absorptionen der Azidbrücken bei 2080 cm^{-1} aufweisen, erscheint diese Art der Verknüpfung über das α -N-Atom („N-Diazonium-Brücke“) auch für die hier untersuchten Kationen gesichert.

Tabelle XII IR-Absorptionen (cm^{-1}) der azidverbrückten kationischen Komplexe (fest in KBr)

$((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2\text{M}(\text{PPh}_3)_2)\text{X}_2$	$\nu_{\text{as-N}_3}$	$\nu_{\text{s-N}_3}$	ν_{Anion}
M = Pd; X = ClO_4	2079 vs	1256 vs	1088 vs,b
BF ₄	2079 vs	1260 vs	1059 vs,b
PF ₆	2079 vs	1259 vs	835 vs,b
M = Pt; X = ClO_4	2092 vs	1235 m	1089 vs,b
BF ₄	2102 vs	1237 m	1059 vs,b

Die Darstellung monomerer, gemischter Azidometallkomplexe durch Spaltung der azidverbrückten Kationen mit geeigneten Pseudohalogenidanionen gemäß



gelingt nur mit Dicyanamid und Phthalsäureimid. Die Monoazido-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)\text{Y}$ (M = Pd, Pt; Y = Phthalimid,

Dicyanamid) können durch die nicht aufgespaltene Bande der ν_{as-N_3} -Schwingung und den Absorptionen des neuen Liganden Y identifiziert werden (Tab. XIII).

Tabelle XIII IR-Absorptionen (cm^{-1}) von Monoazido-Komplexen $(Ph_3P)_2M(N_3)Y$ (fest in KBr)

$(Ph_3P)_2Pd(N_3)Y$	ν_{as-N_3}	ν_{s-N_3}	ν_Y
Y = $N(CN)_2$	2040 vs	1282 s	2293 m, 2232 vs, 2179 vs;
= $N(CO)_2C_6H_4$	2037 vs	1280 s	1662 vs, 1622 vs, 1587 m, 1369 s;
$(Ph_3P)_2Pt(N_3)Y$			
Y = $N(CO)_2C_6H_4$	2051 vs	1284 s	1667 vs, 1637 vs, 1588 m, 1369 s;

B. Reaktionen mit Isoamylnitrit $C_5H_9O-N=O$

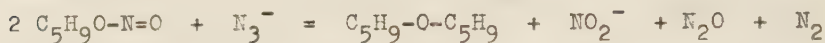
$(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ reagiert mit Stickstoffdioxid in THF wie Alkaliäzid zum entsprechenden Nitrat $(Ph_3P)_2Pd(NO_3)_2$ (Lit. 8, 129). Zu gleichen Reaktionsprodukten gelangt man durch Umsetzung von Isoamylnitrit mit $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$. Setzt man $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ in geeigneten Lösungsmitteln unter Zugabe von etwas Eisessig mit dem organischen Nitrit um, so fällt nach relativ kurzer Reaktionsdauer ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der sich als

Dinitro-bis(triphenylphosphin)palladium(II) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ identifizieren läßt.

Dagegen führt die Reaktion nach längerer Reaktionszeit zum Dinitratopalladium(II)-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

In saurer Lösung wird Isoamylnitrit zu salpetriger Säure verseift, die den Azidliganden über die Stufe des Nitro- zum Nitratopalladium(II)-Komplex oxidiert.

Auch unter peinlichem Säureausschluß bildet sich der Nitro-Komplex:

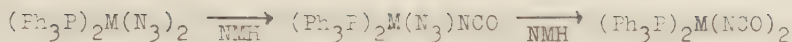


Doch bleibt der Verlauf der Oxidation zum Nitrato-Komplex unbekannt.

Die Umsetzung des Platin-Komplexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit Isoamylnitrit führt nur in Gegenwart von Säure und längeren Reaktionszeiten zu einem Gemisch aus Nitro- und Nitratoplatin(II)-Komplexen.

C. Reaktionen mit N-Nitrosoverbindungen $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$

Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit N-Methyl-N-Nitrosoacetamid $\text{CH}_3\text{CON}(\text{NO})\text{CH}_3$ entsteht der Dinitratopalladium-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Dagegen setzt sich N-Nitroso-methylharnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{NO})\text{CH}_3$ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) in Dichlormethan über die Stufe des Monoazidomonoisocyanatometall(II)-Komplexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)\text{NCO}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) zum Diisocyanatometall(II)-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ um.



(NMH = N-Nitroso-methylharnstoff)

Für die Bildung der Isocyanatometall(II)-Komplexe

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ (M = Pd, Pt) ist Methylisocyanat verantwortlich, das bei der Zersetzung von N-Nitroso-methylharnstoff neben Trimethylisocyanursäure entsteht (Lit. 114, 115).

D. Reaktionen mit aktiven Aldehyden und Ketonen, sowie Kohlenmonoxid

Wie erstmals am Beispiel von Diazidobis(triphenylphosphin)platin(II) gezeigt werden konnte, reagiert die komplexgebundene Azidgruppe mit freiem Kohlenmonoxid unter Bildung des entsprechenden Diisocyanato-Komplexes (Lit. 4):



Erst bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck setzt sich der analoge Platin-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit CO zu $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ um (Lit. 109).

Dagegen läßt sich mit Diazidobis(trialkylphosphin)platin(II)-Komplexen bei Raumtemperatur eine Umsetzung mit Kohlenmonoxid erreichen. So reagiert $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit CO in Essigsäureäthylester innerhalb 24 Stunden quantitativ zum Diisocyanatoplatin(II)-Komplex $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$.

Säurekatalysierte Reaktionen organischer Azide mit Ketonen und Aldehyden liefern - je nach Reaktionsbedingungen - Amine oder Säureamide (Lit. 121,122,123).

Käuflicher Benzaldehyd reagiert mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ zum dimeren, azidverbrückten Palladium(II)-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4$, wobei die Verunreinigungen an Peroxiden Triphenylphosphinliganden zu Triphenylphosphinoxid oxidieren (vgl. Seite 36). Frisch destillierter Benzaldehyd zeigt dagegen keine Reaktion.

Mit Chloraldehyd erfolgt eine Chlorierung der Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$), mit Acrolein Polymerisation.

4. Cycloadditionsreaktionen

Die 1.3-dipolaren Cycloadditionen wurden von R.Huisgen (Lit. 120) als allgemeines Syntheseprinzip erkannt.

Organische Azide gehen mit einer sehr großen Zahl von Mehrfachbindungssystemen Cycloadditionen ein (Lit. 164, 168,184).

Im folgenden wird über systematische Versuche zur Darstellung von Komplexen mit „anionischen“ heterocyclischen Liganden aus Azidometall-Verbindungen berichtet.

A. Reaktionen von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium(II)
und -platin(II) mit aktivierten Olefinen und Isocyanid-
dichloriden

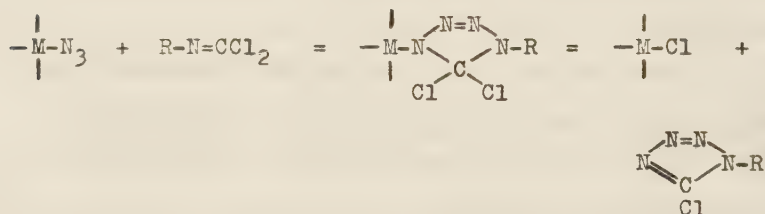
Organische Azide setzen sich im allgemeinen nur langsam mit Olefinen unter Bildung von 1.2.3-Triazolinen um (Lit. 164 bis 168). Dagegen reagieren gespannte und elektronen-arme Doppelbindungen sehr leicht (Lit. 164,170); ebenso gehen Enoläther und Enamine bereitwillig Cycloadditionsreaktionen mit organischen Aziden ein (Lit. 164,171,172).

Bei den Umsetzungen von Benzochinon mit Diazidobis(triphenylphosphin)metall(II)-Komplexen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) in siedendem Benzol ist selbst nach tagelanger Reaktion kein komplexgebundener Heterocyclus nachzuweisen. Ebenso erfolgt keine Cycloaddition der komplexgebundenen Azidgruppe an die gespannte Doppelbindung in Bicyclo(2.2.1)-hepten(2)dicarbonsäure(5.6)anhydrid, an Butylvinyläther $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$, Styrol $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$, Acrylsäuremethylester $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ und Cyclohexen.

Anhand der Intensitätsabnahme der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ kann die Reaktion der Azidliganden mit dem Enamin Cyclohexenpyrrolidin $\text{C}_6\text{H}_9-\text{NC}_4\text{H}_8$ verfolgt werden. Doch lassen sich die entsprechenden Triazolinatopalladium(II)-Komplexe nicht isolieren.

Bei den Umsetzungen reaktiver Isocyaniddichloride wie $\text{CCl}_3\text{N}=\text{CCl}_2$ und $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{N}=\text{CCl}_2$ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) werden nicht die Tetrazolinato-, sondern die Dichlorometall(II)-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ erhalten.

Analog den Reaktionen organischer Isocyaniddichloride (Lit. 174) mit Alkaliaziden (Lit. 175) verläuft die Umsetzung komplexgebundener Azide über die Stufe von 5-Dichlor-substituierten Tetrazolinato-Komplexen, die unter rascher Abspaltung von komplexen Metallchloriden in die stabilen 5-Chlor-Tetrazole übergehen:

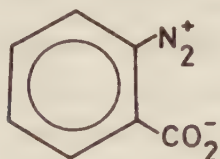


B. Reaktionen von Diazidobis(triphenylphosphin)palladium(II) mit Alkinen

Organische Azide (Lit. 164), sowie Triorganylsilyl- (Lit. 173) und -bleiazide (Lit. 176) addieren sich nach Untersuchungen von R.Huisgen et al. (Lit. 178, 179, 180, 184) im allgemeinen glatt und in hohen Ausbeuten an die Dreifachbindungen von Alkinen.

In der vorliegenden Arbeit konnten mit komplexen Metallaziden bisher nur Umsetzungen mit Acetylendicarbonsäure-ester und Arin beobachtet werden.

Dabei sind die Reaktionen der Diazido-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit ortho-Diazoniumbenzoat (4), das in heißem Dichlormethan unter Abspaltung von CO_2 und N_2 in Arin C_6H_4 zerfällt (Lit. 181, 182),



(4)

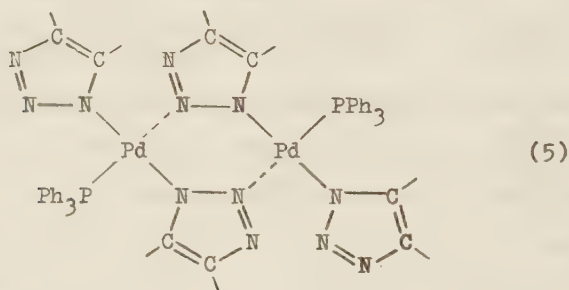
wegen der hohen Reaktivität der organischen Bruchstücke unkontrollierbar. Die Bildung eines Benzotriazolatligenanden (Lit. 183) konnte in keiner der Umsetzungen bestätigt werden, obwohl Azid nicht mehr nachzuweisen ist.

Bei orientierenden Umsetzungen von Acetylendicarbonsäureester mit d^8 -Metallverbindungen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$; $\text{X} =$ Pseudohalogenid) wurden geringe Mengen an Mellitsäureester erhalten (Lit. 36), analog der durch Nickel(II)-Komplexe katalysierten Trimerisierung von Alkinen zu Benzolderivaten (Lit. 137).

Mit Azidobis(dimethylglyoximato)triphenylphosphinkobalt(III) gelang erstmals an einem Übergangsmetallkomplex eine Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäureester unter Bildung eines Triazolatligenanden (Lit. 138).

Die Umsetzungen von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden durch Nebenreaktionen des Alkins mit den Phosphinliganden des Komplexes gestört. So führen die

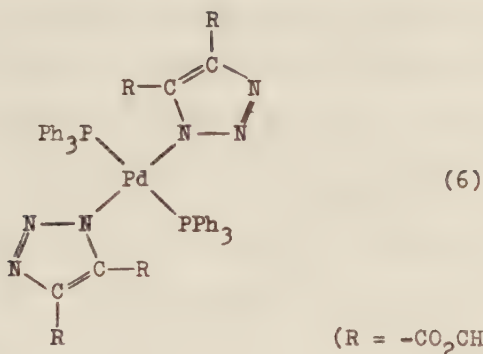
Reaktionen in konzentrierten Chloroform-Lösungen zu nicht näher charakterisierten stickstoffärmeren Substanzen, mitunter wird der Dichloro-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ isoliert, während aus verdünnten benzolischen Lösungen durch Zugabe von Petroläther ein Triazoltopalladium(II)-Komplex anfällt, der ein Mol Triphenylphosphin pro Palladium enthält. Aufgrund von Molekulargewichtsbestimmungen ist dieser Komplex dimer gebaut und enthält endständige und Brücken-Triazolatligen (5).



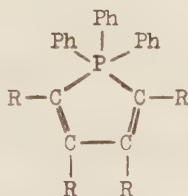
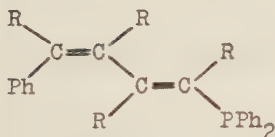
Das kristalline, monomere, orangefarbene Bis(4.5-dicarb-methoxytriazolato)bis(triphenylphosphin)palladium(II) (6) kann erst durch Umkristallisieren aus phosphinhaltigem Chloroform gewonnen werden.

Im IR-Spektrum (fest in KBr) werden die intensiven Banden bei (cm^{-1}) : 1727 s, 1709 s den $\nu(\text{C=O})$ -, 1667 m, 1527 m den $\nu(\text{C=C})$ - und 1290 s, 1209 s, 994 w, 977 w, 828 m, 801 m, 791 m und 770 w den Ring-Schwingungen des heterocyclischen

Liganden zugeordnet.



In Gegenwart von freiem Triphenylphosphin in den Reaktionslösungen von Acetylendicarbonsäuredimethylester und (Ph₃P)₂Pd(N₃)₂ bilden sich Gemische der Verbindungen (7) und (8). Diese konnten analytisch, durch Molekulargewichtsbestimmungen und IR-spektroskopisch identifiziert werden; sie sind mit den durch direkte Umsetzung von Triphenylphosphin und Acetylendicarbonsäuredimethylester in Äther erhaltenen Produkten (Lit. 143,144,145) identisch.

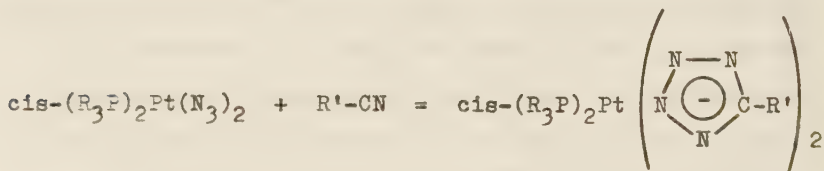


(R = -CO₂CH₃)

C. Reaktionen mit organischen Nitrilen

Während sich organische Azide nur mit elektronenarmen Nitrilen umsetzen (Lit. 112,113), bilden sich Tetrazolato-Komplexe durch Reaktion komplexer Metallazide mit Nitrilen unter überraschend milden Bedingungen (Lit. 5). 5-substituierte Tetrazole werden auch mit binären Metallaziden $M(N_3)_2$ ($M = Li, Al, NR_4$) (Lit. 116 bis 119) oder Silylaziden (Lit. 127) in guten Ausbeuten erhalten.

In Fortführung dieser Arbeiten (Lit. 5) konnten jetzt auch mit Diazidobis(triorganylphosphin)platin(II)-Komplexen eine Reihe neuer Tetrazolatoplatin(II)-Verbindungen dargestellt werden, die sich aufgrund der Farbe, Löslichkeit und Dipolmomente als die cis-Isomeren erwiesen.



($R = n-C_4H_9, C_6H_5$; $R' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_5, C_5H_4N, O_2N-C_6H_4, CH_3O-C_2H_4$)

Während der Reaktion findet demnach keine cis-trans-Isomerisierung statt.

Alle Umsetzungen lassen sich bequem anhand der Intensitätsabnahme der $\nu_{as} N_3$ -Schwingung des gelösten Komplexes $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ verfolgen.

Malodinitril, Cyanessigsäuremethylester und Acrylnitril reagieren mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ausschließlich zu Tetrazolato-Komplexen (Lit. 5); mit den entsprechenden Platin(II)-Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ entstehen dagegen bevorzugt Polymerisate der organischen Nitrile.

Die Bildung von dimerem Cyanessigsäureester, dimerem und trimerem Malodinitril konnte IR- und massenspektroskopisch sowie durch Molekulargewichtsbestimmungen nachgewiesen werden. Acrylnitril polymerisiert beim Erwärmen zu höhermolekularen Addukten. Vermutlich wirken die d^8 -Azidometall-Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ in diesen Reaktionen als Basen (vgl. Lit. 124 bis 126).

Mit 2-Methyl-lactonitril $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ bildet sich der Dicyanoplatin(II)-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$.

Die IR-Spektren (fest in KBr) der Verbindungen des Typs $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-R}')_2$ zeigen im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} neben den Absorptionen des Phosphins und des Restes R' die Tetrazolat-Ringschwingungen, die in Anlehnung an die Arbeiten von Garber et al. (Lit. 27), Jonassen et al. (Lit. 128), Holm et al. (Lit. 133) und Beck et al. (Lit. 5) identifiziert wurden.

Die Intensität der Ringschwingungen der Tetrazolatliganden ist infolge der starken Verdünnung durch die Phosphinliganden gering; mitunter werden sie von Absorptionen des Phosphins verdeckt (Tab. XIV).

Tabelle XIV Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1})
von Tetrazolatoptatin(II)-Komplexen
 $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-R}')_2$ (fest in KBr)

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$	1493 m, 1359 s, 1220 s 1131 w;
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-C}_6\text{H}_5)_2$	1420 s, 1374 s, 1208 s 743 s;
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$	1401 s, 1214 s, 1114 s
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$	1493 s, 1416 m, 1381 s 1126 m;
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-C}_2\text{H}_5)_2$	1490 s, 1412 s, 1119 w
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-C}_6\text{H}_5)_2$	1368 m, 1126 m;
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-C}_5\text{H}_4\text{N})_2$	1416 s, 1338 m;
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CF}_3)_2$	1401 w, 1305 w, 1068 s 1022 s;

Für die Tetrazolato-Komplexe des Typs $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_4\text{C-R}')_2$
(M = Pd, Pt) sind eine Reihe verschiedener Isomere möglich:

- (1) die Verbindungen können als cis/trans Isomere auftreten;
- (2) die Bindung des Tetrazolatliganden an das Metall kann über das N^1 - oder N^2 -Atom erfolgen;
- (3) eine von R.Mason (Lit. 9) durchgeführte Röntgenstrukturanalyse an dem Addukt aus $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und Ph-CN ergab, daß in dem trans-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-Ph})_2$ die

zwei Tetrazolatringe über N^2 gebunden sind und nahezu senkrecht auf der PdN_2P_2 -Ebene stehen. Bei gehinderter Rotation um die Pd-N-Achse kann es daher zum Auftreten von syn- und anti-Isomeren kommen (Abb. II).

Tatsächlich zeigen die 1H -NMR-Messungen gesättigter Lösungen von

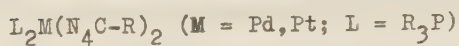
$(Ph_3P)_2Pd(N_4C-CH_3)_2$	$(\tau_{CH_3} = 8,13 \quad 8,18 \quad 8,50)$
cis- $(Ph_3P)_2Pt(N_4C-CH_3)_2$	$(\tau_{CH_3} = 7,79 \quad 8,05)$
cis- $(Bu_3P)_2Pt(N_4C-CH_3)_2$	$(\tau_{CH_3} = 7,64 \quad 7,87)$

in Deuterochloroform mehrere Signale der Methylprotonen. Daher müssen in Lösungen dieser Verbindungen Isomerengemische vorliegen.

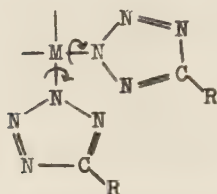
Unabhängig von uns erhielten Jonassen et al. (Lit. 30) die Verbindung cis- $(Ph_3P)_2Pd(N_4C-CH_3)_2$ durch oxidative Addition von 5-Methyltetrazol HN_4C-CH_3 an Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) $(Ph_3P)_4Pd$ und beobachteten im 1H -NMR-Spektrum vier Methylsignale bei $\tau = 7,88, 8,12, 8,17$ und $8,49$, die den Isomeren (9) bis (12) (Abb. II) zugeschrieben wurden.

Da Untersuchungen an Diazido- und Ditetrazolatopalladium(II)-Komplexen auf das Vorhandensein eines cis/trans Gleichgewichtes in Lösung hinweisen (Lit. 16; vgl. unten), erscheint die von Jonassen et al. angenommene cis-Konfiguration von $(Ph_3P)_2Pd(N_4C-CH_3)_2$ nicht gesichert.

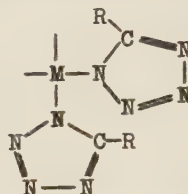
Abb. II Isomeriemöglichkeiten der planaren Komplexe



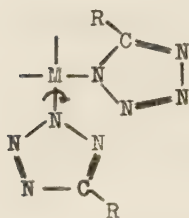
cis-Isomere



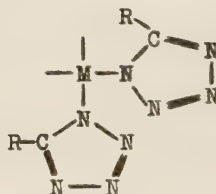
(9) = (N², N²)



(10) = anti-(N¹, N¹)



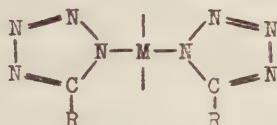
(11) = (N¹, N²)



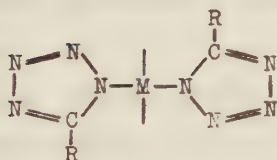
(12) = syn-(N¹, N¹)

Abb. II Fortsetzung

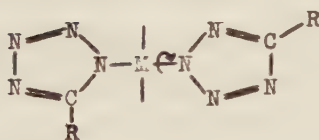
trans-Isomere



(13) = syn-(N¹,N¹)



(14) = anti-(N¹,N¹)



(15) = (N¹,N²)



(16) = (N²,N²)

Die chemische Verschiebung der Methylprotonen in den Verbindungen $(R_3P)_2M(N_4C-CH_3)_2$ ($M = Pd, Pt$) ist vom verwendeten Lösungsmittel und der Konzentration des gelösten Komplexes abhängig (Tab. XV).

Tabelle XV ^1H -NMR-Signale (in τ) von Tetrazolato-Komplexen $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ (bei 38°C)

gesättigte Lösungen von $\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ in				
Deuteriochloroform (CDCl_3)		7,64	7,87	
1.2-Dichlorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)	7,42	7,62	7,74	
Benzonitril ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$)	7,29	7,63		
Benzol (C_6H_6)	7,38	7,59	7,64	
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{Bu}_3\text{P}$ (10:1)		7,50	7,65	7,82
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}/\text{Bu}_3\text{P}$ (10:1)		7,50	7,62	7,92 ⁺)
$\text{C}_6\text{H}_6/\text{Bu}_3\text{P}$ (10:1)	7,51	7,55	7,68	7,84 ⁺)
$\text{CDCl}_3/\text{Bu}_3\text{P}$ (10:1)		7,52 ⁺)	7,62	7,92
<u>nach 10 Min.:</u>	7,55 ⁺)			
verschieden konzentrierte CDCl_3 -Lösungen von $\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$				
gesättigte Lösung		7,64		7,87
verdünnte Lösung ⁺⁺⁾		7,64	7,67	7,94
sehr verdünnte Lösung ⁺⁺⁾		7,64	7,70	7,96

+) neuauftretende Signale der Methylprotonen nach Zugabe von Tributylphosphin;

++) die Konzentration der verdünnten entspricht 1/8tel, die der sehr verdünnten Lösung 1/64tel der Konzentration der gesättigten Lösung

Tabelle XV Fortsetzung

gesättigte Lösung von $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Hg}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ in		
Deuterochloroform	7,45	7,87
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ in		
Deuterochloroform/ Bu_3P (1:1)	7,52	

Aus Tab. XV ist ersichtlich, daß die Zahl der Signale in den aufgeführten Lösungsmitteln nicht konstant ist und bei Verdünnung der Komplex-Lösung ein weiteres Signal auftritt.

Bei Temperaturerhöhung fallen die Methylprotonen-NMR-Signale von $\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ in 1,2-Dichlorbenzol zusammen (Abb. III). Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Methyl-Signale ließ sich, wenn auch aufgrund der geringeren Löslichkeit weniger deutlich, bei den Triphenylphosphin-Komplexen

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ (M = Pd, Pt) beobachten (Tab. XVI).

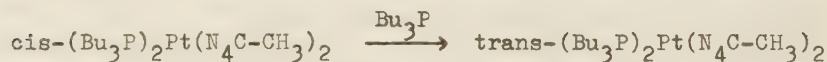
Innerhalb der Meßgenauigkeit zeigt das Intensitätsverhältnis der ^1H -Signale im gleichen Lösungsmittel keine Abhängigkeit von der Temperatur. Erst nach Zugabe von Tributylphosphin treten unter Intensitätsabnahme der übrigen Signale neue Absorptionen bei $\tau = 7,5$ auf. Im ^1H -NMR-Spektrum einer CDCl_3 -Lösung von $\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$

Tabelle XVI Methylprotonen-NMR-Signale (in τ) von
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ bei verschiedenen
 Temperaturen in Deuterochloroform

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Signal a	Signal b	Signal c
M = Pd	- 60	8,10	8,14	8,54
	- 40	8,10	8,14	8,53
	+ 40	8,13	8,18	8,50
	+ 65	8,14	8,20	8,47
M = Pt	- 60	7,77	8,02	
	+ 40	7,79	8,05	

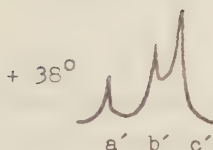
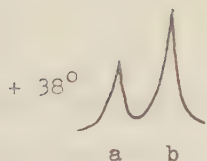
und Tributylphosphin erscheint nach einigen Minuten nur noch ein Signal bei $\tau = 7,55$, dessen chemische Verschiebung temperaturunabhängig ist (Tab. XV).

Dieses Verhalten kann auf eine cis-trans-Isomerisierung zurückgeführt werden,

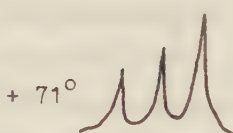
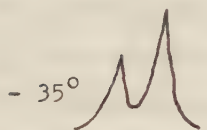


die mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Messungen bestätigt werden kann (vgl. Kap. I).

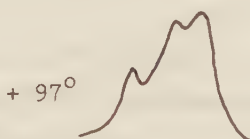
Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{trans}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ zeigt nur ein ^1H -Signal der Methylprotonen der Tetrazolat-, das ^{31}P -NMR-Spektrum ein ^{31}P -Signal der Phosphinliganden. Im



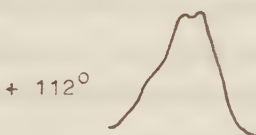
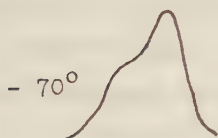
a = 7,65
b = 7,91
a' = 7,42
b' = 7,63
c' = 7,74



a = 7,62
b = 7,85
a' = 7,49
b' = 7,65
c' = 7,78



a = 7,58
b = 7,76
a' = 7,50
b' = 7,67
c' = 7,77



a = 7,57
b = 7,76
a' = 7,51
b' = 7,69
c' = 7,74

links: in CHCl_3

rechts: in 1.2-Di-
chlorbenzol

+ 130°



a' b' c' = 7,72

+ 160°



a' b' c' = 7,715

Abb. III Methylprotonen-NMR-Signale (in τ) von cis-
(Bu_3P) $_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ bei verschiedenen Tempe-
raturen in 1.2-Dichlorbenzol bzw. CDCl_3

Komplex $\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_3)_2$ ist das ^{31}P -Signal schwach aufgespalten.

Wie aus den beiden ^{31}P -Signalen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_3)_2$ zu erkennen ist (Tab. IX), liegt diese Verbindung, auch ohne Zugabe von Phosphin (vgl. Kap. I), als cis/trans -Isomerengemisch vor. Das ^{31}P -Signal des cis -Isomeren ist deutlich aufgespalten.

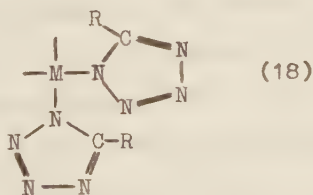
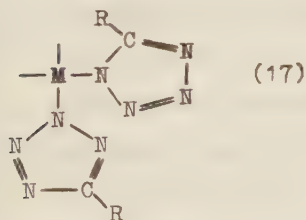
Durch Zugabe von Tributylphosphin zu $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_3)_2$ läßt sich der entsprechende Tributylphosphin-Komplex $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_3)_2$ darstellen. Gemäß der ^{31}P -Absorptionen entsprechender Palladium-Komplexe $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PdX}_2$ (Lit. 51) kann dieser Verbindung eine trans -Struktur zugeschrieben werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt wie das der analogen trans -Platin-Verbindung nur ein ^1H -Signal der Methylenprotonen bei $\tau = 7,52$.

In den ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{trans}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C}-\text{CF}_3)_2$ sind für die sechs Fluoratome nur eine Absorption bei $\delta = -11,4$ ppm (bez. $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$) zu erkennen, die gegenüber der Absorption der Natriumverbindung $\text{NaN}_4\text{C}-\text{CF}_3$ um $0,55$ ppm nach tieferem Feld verschoben ist. Durch die stark ziehende Trifluormethylgruppe wird offensichtlich die Äquivalenz der Stickstoffatome N^1 und N^2 des Tetrazolatliganden aufgehoben. Auch bei anderen Trifluormethyl-tetrazolatometall-Komplexen wie $(\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_4\text{C}-\text{CF}_3)^-$ (Lit. 10) konnten keine N^1/N^2 -Isomere gefunden werden.

Zwei ^1H -Signale der Methylprotonen treten in den ^1H -NMR-Spektren der aus $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{HgCl}_2$ oder $\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ und Natrium-5-methyltetrazolat dargestellten Verbindungen $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Hg}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ und $\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ auf. Die Platin-Verbindung ist mit dem durch Cycloaddition erhaltenen Komplex $\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ identisch (Tab. XV).

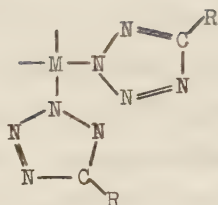
DISKUSSION

Im Tetrazolation sind nach MO-Berechnungen von Jonassen et al. (Lit. 30) die N^1 - und N^2 -Atome energetisch äquivalent. Wie bei der Alkylierung von 5-substituierten Tetrazolaten (Lit. 177) müssen daher, unter Vernachlässigung sterischer Effekte, bei den Umsetzungen der Chloro-Komplexe $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Hg}$) mit Natrium-5-methyltetrazolat Gemische aus 1.5- und 2.5-substituierten Tetrazolatliganden entstehen. Die beiden für diese Verbindungen gefundenen Methylprotonen-NMR-Signale werden somit N^1 - oder N^2 -metallkoordinierten Tetrazolatliganden zugeordnet.^{x)}



x) (17) ist ^1H -NMR-spektroskopisch von einem Gemisch aus (18) und (19) nicht zu unterscheiden

Das bei höherem Felde auftretende ^1H -Signal schreiben wir dem N^1 -Isomeren zu, da hier die Methylgruppe eine größere diamagnetische Abschirmung durch das Metall erfährt. Die organischen 1-



(19)

und 2-alkylsubstituierten 5-Methyltetrazole können dagegen ^1H -NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden (Lit. 63).

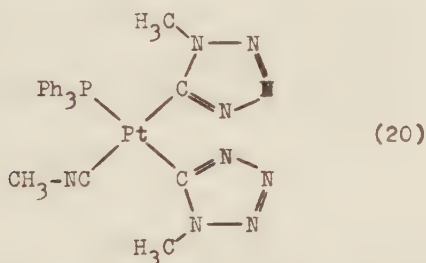
Die Koaleszenz der Methylprotonen-NMR-Signale von $\text{cis}-(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ bei höherer Temperatur läßt sich zwanglos mit einer Fluktuation zwischen N^1 und N^2 erklären. Beispiele ähnlich fluktuierender Ligandensysteme wurden vor einiger Zeit in anderen Übergangsmetallkomplexen diskutiert (Lit. 81,82).

Die drei Methyl-Signale von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ sind auf ein $\text{trans}-(\text{N}^1 \text{ oder } \text{N}^2)$ und $\text{cis}-(\text{N}^1 \text{ und } \text{N}^2)$ Isomerengemisch zurückzuführen.

Die Platin-Verbindungen sind gegen Isomerisierungen stabil; die beiden für die cis -Verbindungen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ beobachteten Methyl-Signale sind den über N^1 und N^2 gebundenen Tetrazolatliganden zuzuschreiben. In der trans -Verbindung $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ liegt wie beim Palladium nur ein Bindungsisomeres vor.

Syn- und anti-Isomeren lassen sich ausschließen, da

- (1) wesentlich mehr Methylprotonen-NMR-Signale in cis-
 $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C}-\text{CH}_3)_2$ auftreten sollten;
- (2) in Komplexen mit zwei 1-Methyltetrazolatliganden,
 z.B. (20), die über das C^5 -Atom an das Metall gebun-
 den sind, ^1H -NMR-spektroskopisch keine syn- und anti-
 Isomeren nachzuweisen sind (Lit. 6).



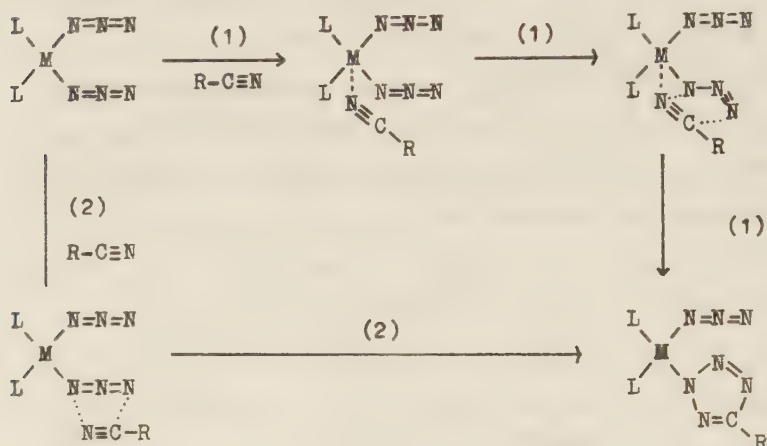
KINETIK UND MECHANISMUS DER CYCLOADDITION

Für den Ablauf der Cycloaddition organischer Nitrile mit metallkoordinierten Aziden planarer d^8 -Komplexe können zwei Mechanismen angenommen werden:

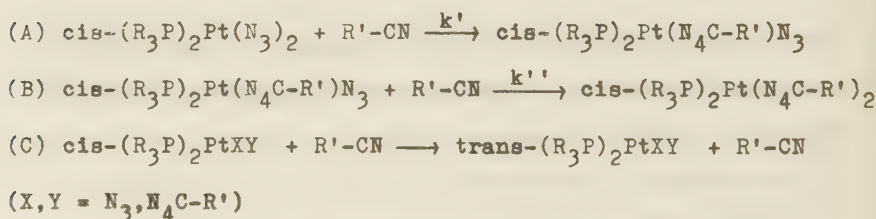
- (1) ein elektro- oder nucleophiler Angriff des Nitrils am Zentralatom und anschließende Cycloaddition mit den Azidliganden; die Addition kann dabei durch π - oder σ -Metall-Nitril-Bindung erfolgen;
- (2) eine Cycloaddition von Nitril und Azidliganden ohne Beteiligung des Metallatoms.

Aufgrund des Geschwindigkeitsgesetzes läßt sich nicht entscheiden, ob die Cycloaddition oder der Angriff des

Nitrils am Metall den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.



Bei den Diazidoplatin(II)-Komplexen $cis-(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ ist eine schrittweise Reaktion möglich:



Der Monoazidoplatin(II)-Komplex $cis-(R_3P)_2Pt(N_4C-R')N_3$ kann sich in seiner Reaktivität gegen Nitrile vom Diazid unterscheiden.

Da - wie bereits erwähnt - während der Reaktion keine cis-trans-Isomerisierung erfolgt (Schritt C entfällt), gestalten sich die Untersuchungen hier wesentlich durchsichtiger

als mit entsprechenden Palladium(II)-Komplexen, bei denen eine cis-trans-Isomerisierung beobachtet wird (Lit. 16).

Die kinetischen Parameter in den beschriebenen Cycloadditionen wurden IR-spektroskopisch durch Messung der Extinktionsabnahme der ν_{as-N_3} -Bande der Azidoplatin(II)-Komplexe unter Bedingung pseudoerster Ordnung (k_{obs}) mit einem großen Überschuß an der Nitrilkomponente erhalten. Bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k'_{obs} läßt sich in guter Näherung annehmen, daß gegen Ende der Reaktion nur noch der gemischte Monoazidomonotetrazoloplatin(II)-Komplex vorliegt⁺) und ausschließlich dessen Konzentration die Extinktion der ν_{as-N_3} -Bande des Azidliganden bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante k'_{obs} ließ sich nur zu Beginn der Reaktion und mit geringerer Genauigkeit ermitteln.

Durch Auftragen von $\log E_t$ gegen t läßt sich k_{obs} graphisch aus dem Anstieg der Geraden erhalten (vgl. Abb. IV für die Reaktion von $cis-(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ mit Benzonitril). In Tab. XVII sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von $cis-(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ mit Phenyl- und Äthylcyanid zusammengefaßt.

Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten k' und k'' lassen sich in einigen Umsetzungen die Monoazidomonotetrazoloplatin(II)-Komplexe abfangen, so

+)

Für eine bimolekulare Reaktion ist allgemein dem letzten Drittel der Umsetzung das meiste Gewicht zuzulegen
W.E.Roseveare; J.am.chem.soc. 53,1651 (1931)

In der Reaktion von para-Nitrobenzonitril mit cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ die Verbindung cis- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-R}')\text{N}_3$ ($\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$). Besonders rasch erfolgt die Cycloaddition von Benzonitril an trans- $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$.

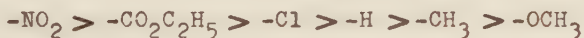
Tabelle XVII Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung k_{obs} (sec^{-1}) für die Reaktionen von cis- $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit Benzo- und Propionitril

Temperatur:	50°C		65°C		
Benzonitril	k'_{obs}	k''_{obs}	k'_{obs}	k''_{obs}	(x 10 ⁴)
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	7,6	2,3	23,2	6,4	
$(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	5,1		17,1		
$(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	4,6	2,1	14,4	5,6	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	3,9	2,0	12,1	4,6	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3^{+)}$	18,6	(T = 36°C)			
Propionitril	k''_{obs}		k''_{obs}		(x 10 ⁵)
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	0,81		4,6		
$(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	0,62		3,5		
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	0,48		2,3		

+) trans-Isomeres

Wie bei 1.3-dipolaren Cycloadditionen organischer Azide (Lit. 120) zeigen die Geschwindigkeitskonstanten der hier untersuchten Reaktionen nur eine geringe Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel (Tab. XVIII), mäßig große Aktivierungsenthalpien und, dem erhöhten Ordnungsgrad des Übergangszustandes entsprechend, meist stark negative Aktivierungsentropien (Tab. XIX).

In Übereinstimmung mit der für synchron ablaufende Cycloadditionen gefundenen Gesetzmäßigkeit, daß sich besonders rasch elektronenarme Dipolarophile mit elektronenreichen Dipolen umsetzen (Lit. 120), findet man in den Reaktionen von $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit para-substituierten Benzonitrilen einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit gemäß (Tab. XX):



Die Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} entsprechen dabei der Hammettfunktion (Lit. 107, 108). Für die Reaktionskonstante ρ erhält man einen Wert von + 2,2 (Abb. V). Analoges wurde in den Umsetzungen mit dem Azidion festgestellt (Lit. 119).

Ebenso wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender σ -Donor- bzw. abnehmender π -Akzeptorfähigkeit der Phosphinliganden in den Umsetzungen von $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit Benzonitril (Tab. XVII):



In gleicher Richtung erfolgt über das Platinmetall eine Verschiebung der Elektronen auf die zu den Phosphinliganden

den trans-ständigen Azidgruppen, deren Elektronendichte sich dadurch erhöht.

Beachtung verdient, daß bei den Reaktionen des d^8 -„Vaska“-Komplexes $(Ph_3P)_2Ir(CO)Cl$ (Lit. 169) sowie der Hydrido-Komplexe $(R_3P)_2Pt(H)Cl$ (Lit. 185) mit organischen Aziden $R'-N_3$ ebenfalls eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Basizität des Phosphins R_3P bzw. mit stärker elektronenanziehenden Substituenten R' des Azids beobachtet wurde.

Tabelle XVIII Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} (sec^{-1})
der Umsetzungen von $cis-(Bu_3P)_2Pt(N_3)_2$
mit Benzonitril in verschiedenen Lösungsmitteln bei $25^\circ C$

Lösungsmittel	k'_{obs} ($\times 10^5$)	relative k'_{obs}
Benzonitril	2,74	7,0
Nitroäthan	0,99	2,5
Methylenchlorid	0,89	2,0
THF	0,86	1,9
Benzol	0,39	1,0
Chloroform	0,38	1,0

Tabelle XIX

Aktivierungsparameter ($\Delta H^\ddagger$ in kcal/Mol;
 $\Delta S^\ddagger$ in eu/Mol) der Umsetzungen von cis-
 $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ mit Benzo- und Propionitril

Benzonitril	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta H_2^\ddagger$	$\Delta S_1^\ddagger$	$\Delta S_2^\ddagger$	+)
$(Bu_3P)_2Pt(N_3)_2$	15,3	14,1	- 35,5	- 31,6	
$(Bu_2PhP)_2Pt(N_3)_2$	15,5		- 35,4		
$(BuPh_2P)_2Pt(N_3)_2$	15,7	13,8	- 35,3	- 32,8	
$(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$	15,9	11,6	- 35,0	- 39,6	
Propionitril					
$(Bu_3P)_2Pt(N_3)_2$		24,4		- 6,4	
$(BuPh_2P)_2Pt(N_3)_2$		24,0		- 8,1	
$(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$		22,0		- 14,8	

+) $\Delta H_1^\ddagger, \Delta S_1^\ddagger$ entspricht k'_{obs} ; $\Delta H_2^\ddagger, \Delta S_2^\ddagger$ entspricht k''_{obs}

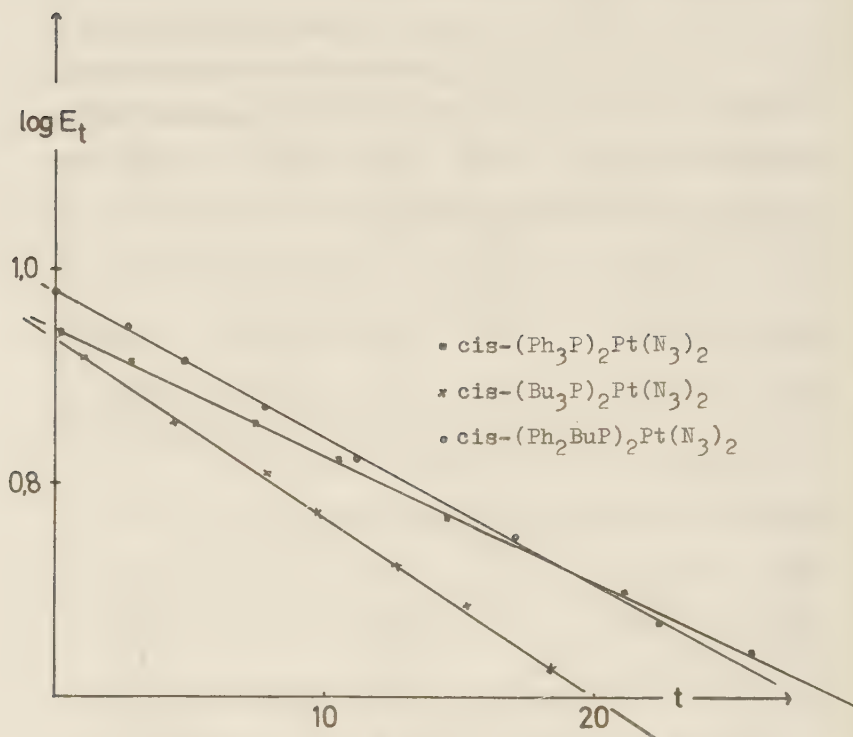


Abb. IV Graphische Darstellung des Logarithmus der Extinktion der $\nu_{\text{as}}-\text{N}_3$ -Bande gegen die Zeit t (min) für die Umsetzungen von Benzonitril mit $\text{cis}-(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ bei 65°C

Tabelle XX Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} (sec^{-1}) der Umsetzungen von $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit verschieden para-substituierten Benzonitrilen

$T = 30^\circ\text{C}$	k'_{obs} ($\times 10^5$)	relative k'_{obs}
p-Nitrobenzonitril	32,0	51,0
p-Carbäthoxybenzonitril	5,0	8,0
p-Chlorbenzonitril	2,6	4,1
Benzonitril	0,63	1,0
p-Methylbenzonitril	0,27	0,4
p-Methoxybenzonitril	0,15	0,24

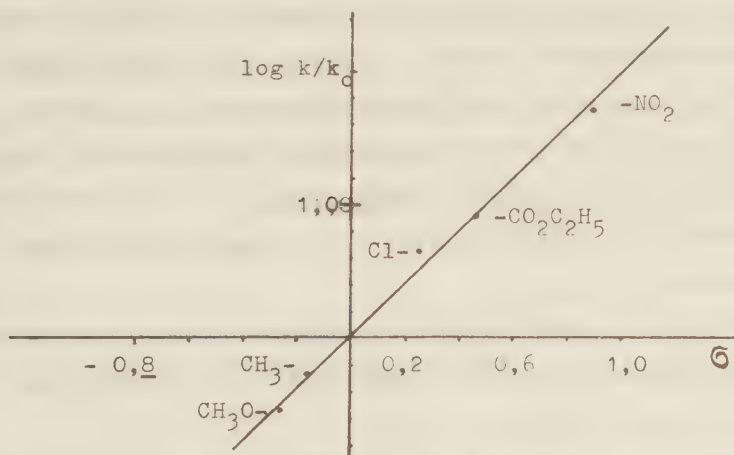


Abb. V Graphische Darstellung der Hammett-Funktion $\log k/k_0 = \rho \sigma$ für die Umsetzungen von $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit verschieden para-substituierten Benzonitrilen

D. Reaktionen mit organischen Isothiocyanaten und
Schwefelkohlenstoff

Wie E.Lieber und Mitarbeiter (Lit. 151,152) vor einiger Zeit zeigen konnten, entstehen bei der Reaktion von Alkyl- oder Arylisothiocyanaten mit Stickstoffwasserstoffsäure 5-Amino-1.2.3.4-Thiatriazole. Andererseits führt die Umsetzung von organischen Senfölen R-NCS mit dem Azidion zur Bildung von 1-substituierten Tetrazol-5-thiolen (Lit. 153,154), die sich auch in einer durch Basen katalysierten Umlagerung aus den 5-Amino-1.2.3.4-Thiatriazolen bilden (Lit. 151,152). Tetrazol-5-thiole stehen im tautomeren Gleichgewicht mit Tetrazolinthionen (Lit. 156). Lange Zeit schrieb man den hier erwähnten Produkten eine Thiocarbamyl-azid-Struktur zu (Lit. 157). Ähnlich wurde früher das Produkt aus Schwefelkohlenstoff und Azidion als acyclisches Azidodithiocarbonat-Ion formuliert (Lit. 155). Auch hier konnten Lieber et al. (Lit. 162,163) die Bildung eines heterocyclischen Thiatriazolthionat-Ions beweisen.

Vor kurzem wurden 1.3-dipolare Cycloadditionen von Phenylisothiocyanat und Schwefelkohlenstoff an Trialkylzinnaziden beschrieben (Lit. 149).

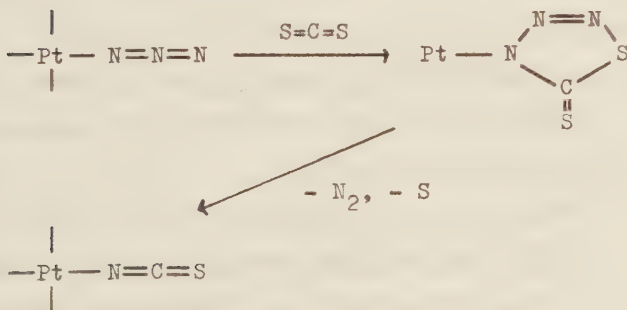
Entsprechende Umsetzungen, die unter Bildung komplexgebundener Fünfringheterocyclen verlaufen, wurden auch an einigen Azidometall-Komplexen beobachtet (Lit. 11,13).

Läßt man Schwefelkohlenstoff längere Zeit auf Diazidobis-(triphenylphosphin)palladium(II) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ oder

Azdiobis(triphenylphosphin)kupfer(I) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{N}_3)$ einwirken, so wird - in heterogener Reaktion - Schwefelkohlenstoff an die Azidgruppe unter Bildung eines Thiatriazolthionat-Liganden addiert (Lit. 11).

Demgegenüber verläuft die analoge Umsetzung von $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit Schwefelkohlenstoff unter allen Reaktionsbedingungen über die Bildung des heterocyclischen Liganden hinaus unter Abspaltung von Schwefel und Stickstoff zu dem entsprechenden Diisothiocyanatoplatin(II)-Komplex $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$. Auch in azidhaltigen Zwischenprodukten sind nur NCS-, jedoch keine heterocyclischen Liganden nachzuweisen. Die auffallende Instabilität der 1.2.3.4-Thiatriazolthionat-Liganden wurde bereits in einigen Palladium(II), Rhodium(I)- und Kobalt(II)-Komplexen festgestellt (Lit. 4,11,109).

Der Isothiocyanatoplatin(II)-Komplex $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$ läßt sich durch die charakteristischen IR-Absorptionen bei 2105 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{-NCS}$) und 860 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{-NCS}$) identifizieren.

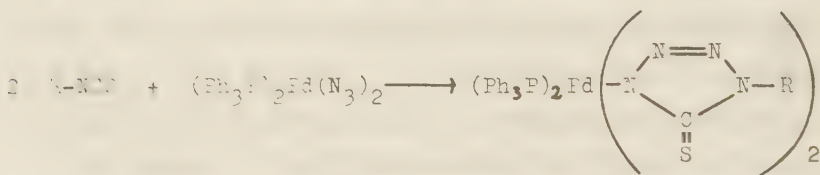


Die analoge Reaktion von Azido-Komplexen mit Kohlendioxid sollte zu Isocyanato-Komplexen führen.

Bei der Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit CO_2 unter Druck (50 bis 90 at) in Chloroform ließen sich jedoch nur Spuren von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ nachweisen.

Entsprechend wie CS_2 reagiert die funktionelle Gruppe organischer Isothiocyanate R-NCS mit Azidometall-Komplexen unter Bildung heterocyclischer Liganden.

So setzen sich Phenyl- und Methylisothiocyanat fast quantitativ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ zu Bis(tetrazolinthionato)-bis(triphenylphosphin)palladium(II)-Komplexen um:



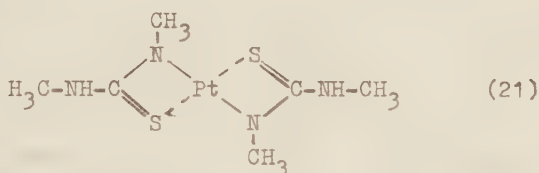
Wesentlich unübersichtlicher reagiert der analoge Platin-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$.

In den Umsetzungen von $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit $\text{CH}_3\text{-NCS}$ können nur kleine Mengen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C}(\text{S})\text{-CH}_3)_2$ isoliert werden. Bevorzugt entstehen ungeklärte Zersetzungsprodukte mit Isothiocyanato-Liganden.

In feuchtem Chloroform führt die Umsetzung mitunter zu einer farblosen Verbindung der Zusammensetzung $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2)$. Das IR-Spektrum (fest in KBr) zeigt u.a. Banden die $\nu(\text{N-H})$ -

(3390 cm^{-1} , 3125 cm^{-1}), $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{S})$ - (1667 cm^{-1} , 1587 cm^{-1}),
 $\nu(\text{N}=\text{C})$ - (1510 cm^{-1} , 1499 cm^{-1}), $\nu(\text{N}-\text{H})$ - (1626 cm^{-1})
 und $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingungen (1307 cm^{-1}) zugeordnet werden
 können.

Daher wird als plausible Struktur ein aus zwei Thioharnstoff-Liganden gebildeter Amidoplatin(II)-Chelatkomplex (21) vorgeschlagen.



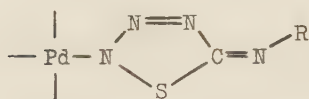
Bei der Addition von R-NCS an die Metallazidgruppe können grundsätzlich sechs isomere metallkoordinierte Heterocyclen entstehen (Abb. VI, (22) bis (27)).

Für die planaren Komplexe des Typs $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_4\text{C}(\text{S})-\text{R})_2$ sind dann - unter Berücksichtigung von cis/trans-Isomerie - insgesamt $2 \times 15 = 30$ Komplexisomere möglich. Die meisten dieser Strukturen sind mit spektroskopischen Methoden nicht zu unterscheiden.

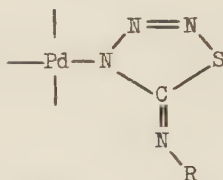
In Tabelle XXI werden die charakteristischen IR-Absorptionen der komplexgebundenen Liganden denen des freien Liganden gegenübergestellt.

Lieber et al. (Lit. 156) ordnen die Banden bei 1498 cm^{-1} und 1280 cm^{-1} in 1-Phenyl-tetrazolinthion den $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{S})$ - und $\nu(\text{N}=\text{N}=\text{N})$ -Schwingungen, die bei 1348 cm^{-1} der $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung zu. Dies ist insofern berechtigt, als für alle

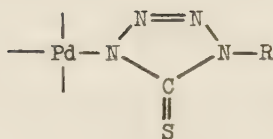
Abb. VI Komplexisomere der Umsetzung von R-NCS mit
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$



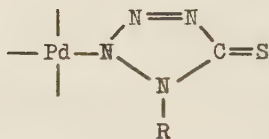
(22)



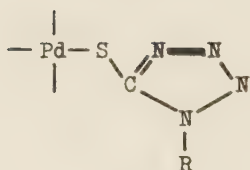
(23)



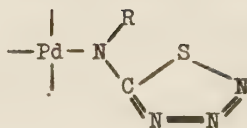
(24)



(25)



(26)



(27)

untersuchten Tetrazolinthione ebenso wie für offenkettige Thioharnstoff-Derivate (Lit. 150,156) in den Frequenzbereichen 1474 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} und 1338 cm^{-1} bis 1359 cm^{-1} gleiche Absorptionen gefunden werden.

Sie fehlen bezeichnenderweise in den 5-substituierten-Ami-

Tabelle XXI Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1})
metallkoordinierter bzw. freier⁺⁾ Liganden
 $\text{M-N}_4\text{C(S)-R}$ (M = Pd bzw. H) (fest in KBr)

freier Ligand (27)	1695 w, 1582 s, 1395 m, 1282 m,
R = CH_3	1104 s, 1031 s, 933 m;
freier Ligand (27)	1605 s, 1560 s, 1497 m, 1289 m,
R = C_6H_5	1238 w, 1193 m, 1032 w, 963 w, 934 m;
freier Ligand (24)/(25)	1498 s, 1348 s, 1280 s, 1096 w,
R = C_6H_5	1068 w, 1050 m, 989 m;
koordinierter Ligand	1401 m, 1387 m, 1374 s, 1271 s,
R = CH_3	1222 w, 1199 s, 718 m;
koordinierter Ligand	1597 m, 1497 s, 1383 m, 1369 s,
R = C_6H_5	1290 w, 1266 m, 1225 m, 1059 w, 1038 w, 1014 m;

+) aus Lit. 156

no-1.2.3.4-thiatriazolen, die dafür charakteristische Banden zwischen 1690 cm^{-1} und 1710 cm^{-1} sowie 1590 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} aufweisen (Lit. 156). Hier handelt es sich im Vergleich mit ähnlichen Absorptionen anderer organischer $\text{R}_2\text{C=N}$ -Gruppierungen um konjugierte und lokale $\nu(\text{C=N})$ -Schwingungen (Lit. 156,159,160).

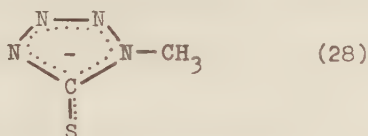
In 5-Mercaptotetrazolen (Lit. 156,172) tritt, wie in allen Tetrazolsystemen (Lit. 156,158), eine intensive Absorption im Gebiet von 1335 cm^{-1} bis 1277 cm^{-1} auf, die einer konjugierten $\Psi(\text{N}=\text{N}=\text{N})$ -Ringschwingung zugeordnet wird (Lit. 150). Im etwa gleichen Frequenzgebiet absorbiert bekanntlich die symmetrische Valenzschwingung gebundener Azidgruppen (Lit. 12,146,147).

In den metallkoordinierten Heterocyclen werden die für die -N-C-S-Gruppierung zu erwartenden Banden nicht gefunden (vgl. Tab. XXI). Möglicherweise werden sie aber von Absorptionen der Triphenylphosphinliganden überdeckt oder liegen außerhalb der angegebenen Bereiche. Desgleichen fehlen die typischen Banden der anderen Isomeren und können somit nicht als Kriterium zur Strukturbestimmung dienen.

^1H -NMR-Messungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}(\text{S})-\text{R})_2$ werden durch die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen stark beeinträchtigt. Immerhin finden sich für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}(\text{S})-\text{CH}_3)_2$ zwei (breite) Methylprotonen-NMR-Signale bei $\tau = 6,7$ und $6,75$ (in CDCl_3).

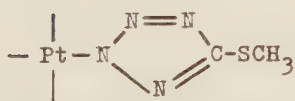
Da die ^1H -Signale der Methylamino-Gruppe in 5-Methylaminotetrazolen bei $\tau = 7,1$ bis $7,2$ (Lit. 161) auftreten, kann man die Amid-Struktur (27) für den Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}(\text{S})-\text{CH}_3)_2$ - durch den abschirmenden Effekt des benachbarten Metalls sollte eine weitere Verschiebung der ^1H -Signale nach höherem Felde eintreten - ausschließen. Ferner lassen sich die Strukturen (22), (23) und (27) ausschließen, da die Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}(\text{S})-\text{CH}_3)_2$ mit

dem aus freiem Tetrazolthionat (28) und Dichlorobis(tri-phenylphosphin)palladium(II) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ erhaltenen Komplex (Lit. 148) identisch ist.

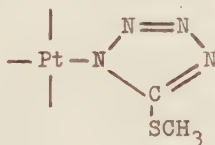


E. Reaktionen mit organischen Thiocyanaten R-SCN

Die zu den Verbindungen (22) bis (27) isomeren Mercapto-tetrazolato-Komplexe (29) oder (30) lassen sich durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ und Methylthiocyanat in absolutem Chloroform oder Benzol gewinnen. Eine entsprechende Cycloaddition organischer Thiocyanate an Alkali-aziden unter Bildung von 5-Mercaptotetrazolaten wurde bereits vor einigen Jahren beschrieben (Lit. 119, 142).



(29)



(30)

Im Ir-Spektrum (fest in KBr) von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-SCH}_3)_2$ treten neue Banden bei (cm^{-1}) 1420 m, 1366 m, 1305 m,

1215 w, 1013 w auf, die Ringschwingungen des heterocyclischen Liganden zugeschrieben werden können (vgl. Lit. 150).

Völlig unerwartet reagiert die Palladium-Verbindung $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$. In Gegenwart von überschüssigem Methylthiocyanat $\text{CH}_3\text{-SCN}$ entfärbt sich die orangegelbe Lösung des Komplexes in Chloroform innerhalb von 15 Minuten. Durch Zugabe von Äther fällt farbloses Dicyanobis(triphenylphosphin)palladium(II) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{CN})_2$ aus. Charakteristisch ist die scharfe, aber intensitätsschwache IR-Bande der koordinierten Cyanogruppe bei 2131 cm^{-1} (fest in KBr).

In alkoholfreiem Chloroform oder in Methylthiocyanat kann neben dem Dicyano- der Dimercaptotetrazolato-palladium(II)-Komplex, der jedoch nicht rein zu isolieren war, nachgewiesen werden.

Auch bei den 5-Methylmercaptotetrazolato-Komplexen treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mehrere Methyl-Signale auf, die auf cis-trans Isomere - mit N^1 -oder N^2 -gebundenen Tetrazolat-Liganden - hinweisen.

F. Reaktionen mit organischen Isocyanaten R-NCO

Die Zerfallsreaktion des N-Nitroso-methylharnstoffs in Methylisocyanat (Lit. 114,115) und dessen Reaktion mit Azidometall-Komplexen weckte erstmals das Interesse, die Umsetzungen von Heterocumulenen (Lit. 104) mit komplexen Aziden näher zu untersuchen.

Die Reaktion von Methylisocyanat $\text{CH}_3\text{-NCO}$ mit $(\text{Ph}_3\text{F})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) erfolgt spontan und unter Wärmeentwicklung.

Dabei verläuft die Umsetzung um so heftiger, je höher die Konzentration an eingesetztem Methylisocyanat ist.

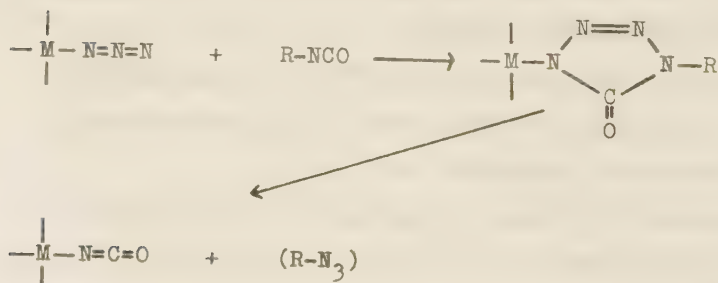
Nach längeren Reaktionszeiten und großer Verdünnung des eingesetzten Isocyanats isoliert man die Diisocyanato-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{NCO})_2$ fast quantitativ, dagegen gewinnt man bei einem großen Überschuß an Methylisocyanat die Ausgangskomplexe im erheblichen Umfange wieder zurück. Diese zunächst überraschende Tatsache findet ihre Erklärung in der durch die Komplexe katalysierten Konkurrenzreaktion des Methylisocyanats mit sich selbst, wobei Trimethylisocyanursäure gebildet wird. Diese Reaktion läuft besonders rasch bei hoher Stationärkonzentration des organischen Isocyanats ab.

Dominierend wird diese Polymerisation in den Umsetzungen der Diazido-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{F})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit Phenylisocyanat. Hierbei entsteht in großer Ausbeute Triphenylisocyanursäure neben wenig Diphenylharnstoff.

Setzt man zum Vergleich die Dichloro- bzw. die Diisocyanato-Komplexe $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$) mit Phenylisocyanat

um, so bildet sich in hoher Ausbeute Diphenylharnstoff neben geringeren Mengen an Triphenylisocyanursäure. Die basenkatalysierte Di- und Trimerisierung von Ph-NCO (Lit. 139,140,141) ist hier ausschließlich durch die Gegenwart der d^8 -Metallkomplexe bedingt. Freies Triphenylphosphin bewirkt keine Polymerisation des Phenylisocyanats.

Bei den Umsetzungen organischer Isocyanate $R-NCO$ mit Stickstoffwasserstoffsäure oder dem Azidion in Gegenwart von $Al(N_3)_3$ lassen sich unter geeigneten Bedingungen 5-substituierte Tetrazolinone fassen (Lit. 135,136). Demgemäß scheint die Reaktion von $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$ mit $R-NCO$ zu $(Ph_3P)_2M(NCO)_2$ über die Bildung von Tetrazolinonat-Liganden zu verlaufen, die sich in einer Folgereaktion in Isocyanate zersetzen. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen konnten die heterocyclischen Liganden auch spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.



L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1 W.Beck,K.Feldl,E.Schuieler
Angew.Chem. 77,458 (1965); Angew.Chem. 78,267 (1966)
- 2 W.Beck,K.Feldl,E.Schuieler
Z.Naturforsch. 21b,811 (1966)
- 3 P.Senise
J.am.chem.soc. 81,4196 (1959)
- 4 W.Beck,W.P.Fehlhammer,P.Pöllmann,H.Schächl
Chem.Ber. 102,1976 (1969)
- 5 W.Beck,W.P.Fehlhammer,H.Bock,M.Bauder
Chem.Ber. 102,3637 (1969)
- 6 W.Beck,K.Burger,W.P.Fehlhammer
Chem.Ber. 104,1816 (1971)
- 7 W.Beck,W.P.Fehlhammer,P.Pöllmann,R.S.Tobias
Inorg.Chim.Acta 2,467 (1968)
- 8 W.P.Fehlhammer,W.Beck,P.Pöllmann
Chem.Ber. 102,3903 (1969)
- 9 R.Mason,D.Spencer
Privatmitteilung an W.Beck
- 10 J.Weiß
Dissertation Universität München 1972
- 11 W.Beck,W.P.Fehlhammer
Angew.Chem. 79,146 (1967)
- 12 W.Beck,W.P.Fehlhammer,P.Pöllmann,E.Schuieler,K.Weldl
Chem.Ber. 100,2335 (1967)
- 13 R.F.Ziolo,Z.Dori
J.am.chem.soc. 90,6560 (1968)
- 14 K.A.Jensen
Z.anorg.allg.Chem. 229,225 (1936)

- 15 R.Schlodder
Dissertation Universität München 1972
H.Schächl
Zulassungsarbeit TU München 1968
- 16 H.Bock
Dissertation TU München 1970
- 17 C.Oetker
Dissertation Universität München 1972
- 18 J.Chatt,R.G.Wilkins
J.chem.soc. 273 (1952)
- 19 S.O.Grim,R.L.Keiter,W.McFarlane
Inorg.Chem. 6,1133 (1967)
- 20 P.Haake,Th.A.Hylton
J.am.chem.soc. 84,3774 (1962)
- 21 S.H.Mastin,P.Haake
Chem.Com. 202 (1970)
- 22 R.G.Goodfellow
Chem.Com. 114 (1968)
- 23 J.Chatt,R.G.Wilkins
J.chem.soc. 4300 (1952)
- 24 J.Chatt,R.G.Wilkins
J.chem.soc. 70 (1953)
- 25 J.Chatt,R.G.Wilkins
J.chem.soc. 525 (1956)
- 26 P.Haake,R.M.Pfeiffer
Chem.Com. 1330 (1969)
- 27 C.L.Garber,L.B.Sims,C.H.Brubaker jr.
J.am.chem.soc. 90,2518 (1968)
- 28 H.D.K.Drew,G.H.Wyatt
J.chem.soc. 56 (1934)
- 29 J.V.Quagliano,L.Shubert
Chem.Rev. 50,201 (1952)

- 30 J.H.Nelson,D.L.Schmitt,R.A.Henry,D.W.Moore,
H.B.Jonassen
Inorg.Chem. 9,2678 (1970)
- 31 L.J.Bellamy
"The Infrared Spectra and Complex Molecules"
Methuen Co.,Ltd. London 1958
- 32 J.S.Thayer
Organomet. chem.Rev. 1,157 (1966)
- 33 R.L.Augustine,J.F.Van Peppen
Chem.Com. 497 (1970)
- 34 K.Nakamoto
"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds"; J.Wiley&Sons,New York 1963
- 35 B.E.Mann,C.Masters,B.L.Shaw
J.chem.soc. (A) 1104 (1971)
- 36 U.Kleylein-Sohn
Zulassungsarbeit Universität München 1970
- 37 M.Witanowski
J.am.chem.soc. 90,5683 (1968)
- 38 W.Becker
Dissertation Universität München 1971
- 39 J.A.Pople
Disc.Faraday Soc. 34,7 (1962)
- 40 A.Saika,C.P.Slichter
J.chem.Phys. 22,26 (1954)
- 41 J.A.Pople
Mol.Phys. 7,301 (1964)
- 42 T.Kai Wu
J.chem.Phys. 49,1139 (1968)
- 43 W.G.Schneider,A.D.Buckingham
Disc. Faraday Soc. 34,147 (1962)

- 44 J.H.Letcher, J.R.VanWazer
"Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. V, S. 75ff.
J.Wiley&Sons, New York 1967
- 45 R.Bramley, B.N.Figgis, R.S.Nyholm
J.chem.soc. (A) 861 (1967)
- 46 D.D.Lehman, D.F.Shriver, I.Wharf
Chem.Com. 1486 (1970)
- 47 L.S.Meriwether, J.R.Leto
J.am.chem.soc. 83, 3192 (1961)
- 48 J.F.Nixon, A.Pidcock
Ann.Rev. NMR-Spectroscopy 2, 346 (1969);
dort auch weitere Literatur
- 49 S.O.Grim, R.A.Ference
Inorg.nucl.chem.letters 2, 205 (1966)
- 50 S.I.Shupack, B.Wagner
Chem.Com. 547 (1966)
- 51 S.C.Grim, R.L.Keiter
Inorg.chim.Acta 4, 56 (1970)
- 52 J.M.Jenkins, B.L.Shaw
J.chem.soc. (A) 1771 (1966)
- 53 V.Mark, C.H.Dungan, M.M.Crutchfield, J.R.VanWazer
"Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. V, S. 227ff.
J.Wiley&Sons, New York 1967
- 54 K.J.Coskran, R.D.Bertrand, J.G.Verkaide
J.am.chem.soc. 89, 4535 (1967)
- 55 N.F.Ramsey
Phys.Rev. 78, 699 (1950)
- 56 C.K.Jørgensen; "Absorption Spectra and Chemical
Bonding in Complexes", Pergamon Press, London 1962
H.L.Schläfer, G.Gliemann; „Einführung in die Ligan-
denfeldtheorie, Akad.Verlags GmbH, Frankfurt/Main
1967

- 57 A.Pidcock,R.E.Richards,L.M.Venanzi
J.chem.soc. (A) 1707 (1966)
- 58 G.Socrates
J.inorg.nucl.chem. 31,1667 (1969)
- 59 J.R.VanWazer,J.H.Letcher
"Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. V,
J.Wiley&Sons,New York 1967
- 60 F.H.Allen,A.Pidcock
J.chem.soc. (A) 2700 (1968)
- 61 S.O.Grim,D.A.Wheatland
Inorg.nucl.chem.letters 4,187 (1968)
- 62 F.Basolo,R.G.Pearson
"Mechanisms of Inorganic Reactions"
J.Wiley&Sons,New York 1967
- 63 J.H.Markgraf,W.Th.Bachmann,D.P.Hollis
J.org.chem. 30,3472 (1965)
- 64 S.Zumdahl,R.S.Drago
J.am.chem.soc. 90,6669 (1968)
- 65 C.H.Langford,H.B.Gray
"Ligand Substitution Processes"
Benjamin, New York 1965
- 66 F.A.Cotton,M.Goodgame
J.am.chem.soc. 83,1777 (1961)
- 67 F.Pöllmann
Dissertation TU München 1968
- 68 S.O.Grim,R.L.Keiter
Chem.Com. 521 (1968)
- 69 J.W.Emsley,J.Feeney,L.H.Sutcliffe
"High Resolution NMR-Spectroscopy", Vol. I
Pergamon Press, Oxford 1965
- 70 J.A.Pople
Mol.Phys. 1,126 (1958)

- 71 J.A.Pople,D.P.Santry
Mol.Phys. 8,1 (1964)
- 72 R.C.Evans,F.G.Mann,H.S.Peiser,D.Purdie
J.chem.soc. 1209 (1940)
- 73 F.A.Cotton,G.Wilkinson
„Anorganische Chemie“; Verlag Chemie,Weinheim/
Bergstraße und J.Wiley&Sons,New York 1967
- 74 L.M.Venanzi
Chem. in Britain 162 (1968)
- 75 R.R.Dean,J.C.Green
J.chem.soc. (A) 3047 (1968)
- 76 P.W.Atkins,J.C.Green,M.L.H.Green
J.chem.soc. (A) 2275 (1968)
- 77 M.J.Church,M.J.Mays
J.chem.soc. (A) 3074 (1968)
- 78 D.M.Adams
"Metall-Ligand and Related Vibrations"
Edward Arnold Ltd., London 1967
- 79 R.J.Goodfellow,P.L.Goggin,D.A.Dudell
J.chem.soc. (A) 504 (1968)
- 80 F.Holsboer,W.Beck
unveröffentlichte Berechnungen 1970
- 81 F.A.Cotton
Acc.chem.Research 1,257 (1968)
- 82 R.Cramer
J.am.chem.soc. 86,217 (1964)
- 83 J.Chatt,B.L.Shaw
J.chemsoc. 705 (1959)
- 84 C.K.Jørgensen
Adv.chem.Phys. 5,67 (1963)
- 85 . G.E.Schäffer,C.K.Jørgensen
J.inorg.nucl.chem. 8,143 (1958)

- 86 R.Ugo
Coord.chem.Rev. 3,319 (1968)
- 87 M.G.King,G.P.McQuillan
J.chem.soc. (A) 898 (1967)
- 88 H.Köpf,B.Block,M.Schmidt
Chem.Ber. 102,1504 (1969)
- 89 H.Köpf,B.Block,M.Schmidt
Chem.Ber. 101,272 (1968)
- 90 J.Fujita,K.Nakamoto
Bull.chem.soc.Japan 37,528 (1964)
- 91 L.Vaska,D.L.Catone
J.am.chem.soc. 88,5324 (1966)
- 92 H.Singer,G.Wilkinson
J.chem.soc. (A) 2516 (1968)
- 93 D.Morelli,A.Segre,R.Ugo,G.LaMonica,S.Cenini,
F.Conti,F.Bonati
Chem.Com. 524 (1967)
- 94 R.Ugo,G.LaMonica,S.Cenini,A.Segre,F.Conti
J.chem.soc. (A) 522 (1971)
- 95 G.N.Lewis
"Valence and Structure of Atoms and Molecules"
Cem.Catalog Co.,New York 1923
- 96 R.G.Pearson
J.am.chem.soc. 85,3533 (1965)
- 97 R.G.Pearson
Science 151,172 (1966)
- 98 J.Chatt,D.M.P.Mingos
J.chem.soc. (A) 1243 (1970)
- 99 K.A.Hofmann,F.Höchtlen
Ber.dtsch.chem.Ges. 36,3090 (1903)
- 100 A.E.Wickenden,R.A.Krause
Inorg.Chem. 8,779 (1969)

- 101 F.E.Jones,L.Katz
Chem.Com. 842 (1967)
- 102 W.P.Fehlhammer,L.F.Dahl
persönliche Mitteilung an W.Beck
- 103 P.G.Douglass,R.D.Feltham,H.G.Metzger
Chem.Com. 889 (1970)
- 104 M.Ulrich
"Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes",
Academic Press, New York 1967
- 105 F.A.Cotton,F.E.Harris
J.phys.Chem. 59,1203 (1955)
- 106 E.J.Corey,J.C.Bailar Jr.
J.am.chem.soc. 81,2620 (1959)
- 107 L.D.Hammet
"Physical Organic Chemistry"
McGraw Hill Book Co., Inc. New York 1940
- 108 H.H.Jaffé
Chem.Rev. 53,91 (1953)
- 109 W.P.Fehlhammer
Dissertation TU München 1968
- 110 W.Beck,P.Kreutzer,K.v.Werner
Chem.Ber. 104,528 (1971)
- 111 R.B.Jordan,A.M.Sargeson,H.Taube
Inorg.Chem. 5,1091 (1966)
- 112 W.R.Carpenter
J.org.chem. 27,2085 (1962)
- 113 J.S.Mihlinia,R.M.Herbst
J.org.chem. 15,1082 (1950)
- 114 F.Arndt,L.Loewe,S.Avan
Ber.dtsch.chem.Ges. 73,607 (1940)
- 115 E.A.Werner
J.chem.soc. 1098 (1919)

- 116 R.Huisgen, J.Sauer, H.J.Sturm, J.H.Markgraf
Chem.Ber. 93, 2106 (1960)
- 117 H.Behringer, K.Kohl
Chem.Ber. 89, 2648 (1956)
- 118 L.A.Lester, E.V.Crabbtree, J.V.Lowe, M.J.Czleska,
R.Evans
Tetrahedron letters 33, 2885 (1965)
- 119 W.G.Finnegan, R.A.Henry, R.Lofquist
J.am.chem.soc. 80, 3908 (1958)
- 120 R.Huisgen
Angew.Chem. 75, 604 und 742 (1963);
Proc.chem.soc. 357 (1961);
Naturwiss.Rundschau 14, 43 (1961)
- 121 J.H.Boyer, L.R.Morgan
J.am.chem.soc. 81, 3369 (1959)
- 122 J.H.Boyer, L.R.Morgan
J.org.chem. 24, 561 (1959)
- 123 J.H.Boyer, J.Hamer
J.am.chem.soc. 77, 951 (1955)
- 124 R.A.Carboni, D.D.Coffmann, E.G.Howard
J.am.chem.soc. 80, 2838 (1958)
- 125 R.Schenk, H.Finken
Ann. 462, 267 (1928)
- 126 H.Adkins, G.M.Whitman
J.am.chem.soc. 64, 150 (1942)
- 127 S.S.Washburne, W.R.Peterson jr.
J.organomet.chem. 21, 427 (1970)
- 128 H.B.Jonassen, J.D.Terry, A.D.Harris
J.inorg.nucl.chem. 25, 1239 (1963)
- 129 F.Seel, J.Nogradi, H.Breit
Z.anorg.allg.Chem. 269, 101 (1952)

- 130 Ch. Paul, J. H. Puri, K. C. Malhoha
Inorg. nucl. chem. letters 7, 729 (1971)
- 131 H. Köpf
Angew. Chem. 81, 332 (1969)
- 132 G. F. Bloomfield
J. chem. soc. 1547 (1947)
- 133 R. D. Holm, P. L. Donnelly
J. inorg. nucl. chem. 28, 1887 (1966)
- 134 F. Seel
„Grundlagen der analytischen Chemie“
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1970
- 135 E. Lieber, C. N. V. Namburg
Chem. and. Ind. 883, (1959)
- 136 J. P. Horwitz, B. E. Fisher, A. J. Tomaszewski
J. am. chem. soc. 81, 3076 (1959)
- 137 G. N. Schrauzer
Angew. Chem. 76, 28 (1964)
- 138 H. Böhm
Diplomarbeit Universität München 1971
- 139 A. W. Hofmann
Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 765 (1905)
- 140 A. Michel
Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 22 (1905)
- 141 W. Steinkopf, H. M. Daege
Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 497 (1911)
- 142 E. Lieber, T. Enkoji
J. org. chem. 26, 4472 (1961)
- 143 A. W. Johnson, J. C. Tebby
J. chem. soc. 2126 (1961)
- 144 J. B. Hendrickson, R. Rees, J. F. Templeton
J. am. chem. soc. 86, 107 (1964)
- 145 J. B. Hendrickson, R. E. Spengler, J. J. Simms
Tetrahedron 19, 707 (1963)

- 146 Y.Sheinker, Y.K.Syrkin
Izvest.Akad.Nauk.SSSR, Ser.Fiz. 14,478 (1950)
C.A. 45/3246 (1951)
- 147 E.Lieber, C.N.R.Rao, A.Thomas
Spectrchim.Acta 19,1135 (1963)
- 148 K.Burger
Dissertation Universität München 1972
- 149 P.Dunn, D.Oldfield
Austr.J.Chem. 24,645 (1971)
- 150 C.N.R.Rao, R.Venkataraman, T.R.Kasturi
Can.J.chem. 42,36 (1964)
- 151 E.Lieber, J.Ramachandran
Chem. and Ind. 461 (1958)
- 152 E.Lieber, J.Ramachandran
Can.J.chem. 37,101 (1959)
- 153 R.Stolle
Ber.dtsch.chem.Ges. 63,670 (1930)
- 154 R.Stolle
J.prakt.Chem. 133,60 (1932)
- 155 L.F.Audrieth
Chem.Rev. 15,169 (1934)
- 156 E.Lieber, N.C.R.Rao, C.N.Pillai, J.Ramachandran,
R.D.Hites
Can.J.chem. 36,801 (1958)
- 157 E.Oliveri-Mandala
Gazz.chim.Ital. 51,II,195 (1921)
- 158 E.Lieber, D.R.Levering, L.J.Patterson
Ann.Chem. 23,1594 (1951)
- 159 L.E.Clougherty, J.A.Sousa, G.M.Wyman
J.org.chem. 22,462 (1957)
- 160 E.Lieber, C.N.Pillai, R.D.Hites
Can.J.chem. 35,832 (1957)

- 161 E.N. Butler
Chem.Com. 405 (1969)
- 162 E.Lieber, E.Oftedahl, C.N.R.Rao
J.org.chem. 28, 194 (1963)
- 163 E.Lieber, C.N.Pillai, J.Ramachadran, R.D.Hites
J.org.chem. 22, 1750 (1957)
- 164 G. L'abbe
Chem.Rev. 69, 345 (1969)
- 165 P.Scheiner, W.R.Vaughan
J.org.chem. 26, 1923 (1961)
- 166 F.R.Benson, W.L.Savell
Chem.Rev. 46, 1 (1950)
- 167 G.Grundmann in
Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie“
Bd X/3, S. 777 (1965)
- 168 E.Lieber, R.L.Minnis, C.N.R.Rao
Chem.Rev. 65, 377 (1965)
- 169 J.P.Collman, M.Kubota, F.Vastine, J.Y.Sun, J.W.Kang
J.am.chem.soc. 90, 5430 (1968)
- 170 R.Huisgen, L.Moebius, G.Müller, H.Stangl, G.Szeimies,
J.M.Vernon
Chem.Ber. 98, 3992 (1965)
- 171 R.Huisgen, L.Moebius, G.Szeimies
Chem.Ber. 98, 1138 (1965)
- 172 R.Fusco, G.Bianchetti, D.Pocar, R.Ugo
Chem.Ber. 96, 802 (1963)
- 173 L.Birkhofer, P.Wegner
Chem.Ber. 99, 2512 (1966)
- 174 E.Kühle,
Angew.Chem. 81, 18 (1969)
- 175 J.C.Kauer, W.A.Sheppard
J.org.chem. 32, 3580 (1967)

- 176 H.Gorth,M.C.Henry
J.organomet.chem. 9,117 (1967)
- 177 R.A.Henry
J.am.chem.soc. 73,4470 (1951)
R.M.Herbst
J.org.chem. 26,2372 (1961)
- 178 R.Huisgen,R.Knorr,L.Moebius,G.Szeimies
Chem.Ber. 98,4014 (1964)
- 179 R.Huisgen,G.Szeimies,L.Moebius
Chem.Ber. 100,2494 (1967)
- 180 R.Huisgen,R.Knorr
Naturwissenschaften 48,716 (1962)
- 181 M.Stiles,R.G.Miller,U.Burckhardt
J.am.chem.soc. 85,1792 (1963)
- 182 M.Stiles,R.G.Miller
J.am.chem.soc. 82,3802 (1960)
- 183 G.A.Reynolds
J.org.chem. 29,3733 (1964)
- 184 R.Huisgen,R.Grashey,J.Sauer
"The Chemistry of Alkenes", Ed. S.Patai
Kap. 11, S. 739; Interscience Publishers 1964
- 185 W.Beck,M.Bauder
Chem.Ber. 103,583 (1970)

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

Die Umsetzungen wurden im allgemeinen in getrockneten Lösungsmitteln und, soweit nötig, in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten meist Schlenckrohre und Rundkolben mit seitlich angesetztem Hahn.

Die Aufnahme der Schwingungsspektren erfolgte mit einem PERKIN-ELMER-IR-Doppelstrahlphotometer Modell 21 sowie einem Gitterspektrophotometer Modell 325; Übersichtsmessungen im NaCl-Gebiet wurden mit einem PERKIN-ELMER-Infracord Modell 137 durchgeführt.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. VARIAN Modell A 60, die ^{14}N -, ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren^{x)} mit einem VARIAN HA 100 Kernresonanzspektrometer aufgenommen.

Molekulargewichte wurden osmometrisch (Mechrolab-Dampfdruck-Osmometer), Dipolmomente in Benzol nach der Methode von GUGGENHEIM erhalten. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in einem Gefäß mit Platin-Elektroden; zur Aufnahme der Elektronenspektren einiger Azidometall-Komplexe diente ein Spektralphotometer SP 800 der Fa. LEITZ.

C, H und N wurden im mikrochemischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität München, andere Elemente (S, Pd, Pt) von E.Fascher, Bonn oder A.Bernhardt,

x) für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich den Herren Dr.W.Becker, Dipl.Chem. K.Blank und U.Türk

Elbach bestimmt.

Die kinetischen Messungen führten wir an einem Gitterspektrophotometer der Fa. BECKMANN, Modell IR 11 (hohes Auflösungsvermögen und gute Reproduzierbarkeit) mit Hilfe einer thermostatisierbaren Küvette FH-01N der Fa. RIIC/BECKMANN (Schichtdicke 0,1 mm) durch. Die Küvette wurde mit Wasser, das mit einer Schlauchpumpe aus einem Thermostaten durch einen 2 mm starken Silikonschlauch in den Kühlmantel der Küvette gepumpt wurde, temperiert. Bei einigen Versuchen wurden auch aus einer im Thermostaten erwärmten Reaktionslösung Proben entnommen, rasch abgekühlt und in die Küvette gespritzt.

Nach Überprüfung der Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes für die benützten Konzentrationen (ca. 10^{-3} molar) konnte anhand der auftretenden Extinktionsabnahme der $\nu_{as} N_3$ -Bande der Azidoplatin(II)-Komplexe die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden.

Die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ ließen sich nach bekannten Gleichungen^{x)} berechnen.

Unter Annahme einer Temperaturkonstanz von $\pm 1^\circ\text{C}$, einer Ungenauigkeit in der Konzentration von $\pm 1\%$ und eines Ablesefehlers von $\pm 1\%$ ergibt sich ein Meßfehler von etwa $\pm 5\%$.

x) A.A.Frost, R.G.Pearson

"Kinetics and Mechanism", J.Wiley&Sons, New York 1953

I. Darstellung von Azidoplatin(II)-Verbindungen

1. Darstellung der Diazidobis(triorganylphosphin)platin(II)-

Komplexe cis-(R₃P)₂Pt(N₃)₂

Die Darstellung der Diazidoplatin(II)-Komplexe erfolgte nach zwei Methoden, für (Ph₃P)₂Pt(N₃)₂ wird zusätzlich eine dritte Möglichkeit beschrieben.

A. Darstellung aus den Dichloro-Komplexen (R₃P)₂PtCl₂

Je ein mMol der entsprechenden Dichloro-Komplexe⁺ werden in 50 ml Chloroform gelöst und mit einem 100fachen Überschuß von fein zerriebenem Natriumazid (6,3 g) in einem Schlenckrohr mit Schliffkappe 30 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach wird filtriert, mit 20 ml CHCl₃ nachgewaschen; die vereinigten Filtrate werden fast bis zur Trockne eingeeengt. Fällern mit Äther und Umkristallisieren aus Chloroform/Äther ergibt farblose Kristalle, die durch Schlag oder Erwärmung nicht zur Explosion gebracht werden konnten und in der Flamme lediglich rasch verbrennen.

⁺) dargestellt nach Lit. 14, sowie J.Chatt; J.chem. soc. 2301 (1950); J.Chatt, R.G.Wilkins, J.chem.soc. 2532 (1951)

B. Darstellung aus Tetrachloroplatinat(II) $(PtCl_4)^{2-}$

0,4 g (1 mmol) Kaliumtetrachloroplatinat(II) werden ebenso wie 6,3 g (0,1 Mol) Natriumazid in je 30 ml Wasser gelöst. Unter heftigem Rühren wird die rote Komplexlösung zur Lösung des Alkaliazids getropft. Da die lokale Bildung von explosiblem Platinazid verhindert werden muß, ist ein Überschuß an Azid, eine langsame Tropfgeschwindigkeit und kräftiges Rühren notwendig.

Man rührt nach dem Zutropfen weitere 5 Minuten und bläst anschließend durch die Lösung einen schwachen Stickstoffstrom, der gelösten Sauerstoff austreiben soll. Unter Stickstoffatmosphäre werden 2 mmol Phosphin (0,4 g Bu_3P , 0,44 g Bu_2PhP , 0,48 g $BuPh_2P$), gelöst in 10 ml Aceton, in die Lösung gespritzt und acht Stunden heftig gerührt oder geschüttelt.

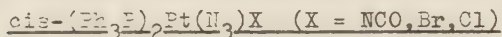
An der Glaswand des Reaktionsgefäßes hat sich ein - mitunter schleimiger - Niederschlag abgeschieden. Man extrahiert zweimal mit Chloroform (je 20 ml), trocknet die Chloroform-Phase mit Natriumsulfat und fällt die farblosen Komplexe mit Petroläther/Äther (1:1) aus.

Im Falle von R_3P = Triphenylphosphin wird die rote, wäßrige Lösung des Komplexes $(Pt(N_3)_4)^{2-}$ in eine alkoholische Lösung (60°C) von 5,2 g (20 mmol) Ph_3P getropft. Nach dem Abkühlen hat sich der farblose Komplex $cis-(Ph_3P)_2Pt(N_3)_2$ abgesetzt. Man filtriert und arbeitet wie oben beschrieben auf.

1. Darstellung aus dem Carbonato-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} = \text{O}$

Ein mmol von Carbonatobis(triphenylphosphin)platin(II) (Lit. 13) (= 0,8 g) werden in 100 ml einer 1%igen benzolischen Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung suspendiert und sechs bis sieben Stunden gerührt. Man filtriert, wäscht mit Benzol und kristallisiert aus Chloroform/Äther um. Aus der Mutterlauge kann durch Zugabe von Petroläther die Ausbeute des Azido-Komplexes erhöht werden.

2. Darstellung gemischter Monoazidoplatin(II)-Komplexe



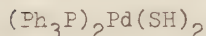
0,5 mmol $\text{cis}-(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ (= 401,8 mg) werden mit äquimolaren Mengen (0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ (395,2 mg) bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtBr}_2$ (439,7 mg) bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ (401,8 mg) in 50 ml Chloroform unter Zugabe von 3 g Triphenylphosphin 30 Minuten auf etwa 60°C erwärmt. Danach wird eingeeengt, mit Äther gefällt und die farblosen Produkte aus triphenylphosphinhaltigem Chloroform/Äther umkristallisiert. Ausbeute 80 - 90%

Die Analysenwerte der dargestellten Verbindungen sind in Tab. XXII aufgeführt.

II. Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ (M = Pd, Pt) mit Schwefel und Sulfanen

1. Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SH})_2$

360 mg (= 0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (Lit. 1) werden in 50 ml absolutem Dichlormethan gelöst und auf -30°C mit Trockeneis/Methanol gekühlt. In die kalte Lösung leitet man eine Stunde lang getrockneten und mit Stickstoff verdünnten Schwefelwasserstoff langsam ein. Man filtriert vom entstehenden Niederschlag ab und versetzt das Filtrat mit 50 ml Äther, wobei die gelbe Verbindung als Pulver anfällt. Reinigung durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Äther und Trocknen im Hochvakuum:



ber.	C	62,21	H	4,35	S	9,23	Pd	15,31	MG	698,1
gef.		62,18		4,54		9,21		15,99		676 ⁺)

2. Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SH})_2$

Wie oben beschrieben werden 400 mg (= 0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit H_2S behandelt. Nach Reaktionsende engt man die Lösung auf 2/3 des ursprünglichen Volumens ein, fällt mit Äther und kristallisiert die gelbe, kristalline Verbindung aus Chloroform/Äther bzw. Dichlormethan/Äther um.



ber.	C	53,00	H	3,99	S	7,74	Pt	23,75
gef.		53,01		4,19		7,83		23,95

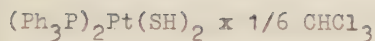
+) in Chloroform.

Tabelle XXI

Analysenwerte der dargestellten Azidoplatin(II)-Komplexe

Verbindung	C		H		N		Molgew.	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef. +)
$((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2)(\text{BF}_4)_2$	56,91	56,37	3,98	4,05	5,53	5,55	1519,7	
$((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2)(\text{PF}_6)_2$	52,86	52,14	3,70	3,98	5,14	4,96	1636,0	
$((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2)(\text{ClO}_4)_2$	55,97	55,46	3,91	3,91	5,44	5,20	1544,9	
$((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2)(\text{BF}_4)_2$	50,96	50,46	3,56	3,55	4,95	4,87	1697,0	
$((\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2)(\text{ClO}_4)_2$	50,21	50,08	3,51	3,70	4,88	4,83	1722,3	
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	42,15	42,22	7,96	7,70	12,28	12,16	683,9	711
$(\text{Bu}_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	46,47	46,09	6,41	6,47	11,61	11,53	723,8	742
$(\text{BuPh}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	50,33	50,93	5,02	5,58	11,00	10,60	763,7	767
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	53,80	53,86	3,76	3,87	10,45	10,25	803,7	821
$(\text{Äto})_3\text{P}_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	23,57	24,23	4,94	5,19	13,74	14,12	611,4	
$(\text{Äto})_2\text{PhP})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	35,96	36,22	4,17	4,37	12,43	13,08	675,5	
$(\text{Äto})\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	45,50	45,41	4,09	4,30	11,37	11,35	739,6	
$(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$	52,80	52,50	3,94	3,91	9,72	9,82	863,4	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)\text{Br}$	51,33	51,81	3,56	3,64	4,98	4,23	841,5	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)\text{Cl}$	54,23	54,08	3,75	4,08	5,02	4,50	796,1	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pr}(\text{N}_3)\text{NCO}$	55,24	54,17	3,73	3,59	6,96	6,52	803,7	

+) in Chloroform



ber.	C	53,86	H	3,97	S	7,95	Pt	24,23	Cl	2,21
gef.		54,06		4,08		8,59		24,74		2,31

Das Molekulargewicht dieser Verbindung nimmt während der Messung (in CHCl_3) zu: 850, 950, 1060, 1260, 1420;

Das koordinierte Lösungsmittel wurde ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen:

$$\tau_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 4,75 \text{ (in } \text{CDCl}_3\text{)}$$

$$\tau_{\text{CHCl}_3} = 2,75 \text{ (in } \text{CDCl}_3\text{)}$$

3. Reaktion mit Tetrasulfan H_2S_4

400 mg (= 0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{I})_2$ werden in 30 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 3 ml Tetrasulfan versetzt. Sofort tritt heftige Gasentwicklung und Sieden des Lösungsmittels ein. Nach 30 Min. filtriert man vom entstandenen Schwefel ab, versetzt mit kaltem Äther und kristallisiert das erhaltene braune Pulver aus Chloroform/Äther um.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_4$	ber.	C	51,10	H	3,61	S	15,10	Pt	23,05
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtS}_5$	ber.		49,14		3,44		18,22		22,19
	gef.		48,11		3,25		16,69		22,79

4. Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ mit Triphenylphosphin

Eine alkoholische Lösung von 1,4 g (= 2 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ (Lit. 100) wird bei 50°C mit einer Lösung von 2,6 g (= 10 mmol) Triphenylphosphin in Alkohol (30 ml) versetzt. Die Reaktionslösung wird etwa 20 Minuten gerührt, dann auf 0°C abgekühlt und die entstehenden orangeroten Kristalle

abgesaugt. Man wäscht mit 10 ml Eiswasser und 10 ml CS_2 und trocknet im Vakuum:



ber. C 51,00 H 3,61 S 15,10

gef. 52,45 3,80 14,16

Umkristallisieren aus phosphinhaltigem Chloroform/Äther ergibt orangefarbene Nadeln vom Schmp. $167^\circ - 168^\circ\text{C}$:



ber. C 45,80 H 3,21 S 13,25 Cl 11,02

gef. 45,61 3,20 13,76

45,64 2,97 13,83

45,25 3,19 12,37 13,32

Zehnstündiges Trocknen bei $90^\circ - 100^\circ\text{C}$ ergibt die chloroformfreie Verbindung vom Schmp. $167^\circ - 168^\circ\text{C}$:



(Ausbeute ca. 70%)

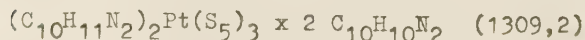
ber. C 51,00 H 3,61 S 15,10 Pt 23,05

gef. 51,21 3,73 15,57 23,98

51,25 3,54 14,76

5. Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ mit 1.10-Phenanthrolin

0,7 g (= 1 mMol) $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{S}_5)_3$ werden in 30 ml Alkohol gelöst und mit 1,6 g (= 10 mMol) 1.10-Phenanthrolin in 20 ml Aceton versetzt. Sofort bildet sich ein tiefgelber Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren mit je 10 ml Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Äther gewaschen wird.



ber. C 36,65 H 3,22 S 36,68 N 8,55

gef. 36,15 2,74 36,14 8,33

36,77 2,76 37,13 8,07

6. Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit Schwefel

400 mg (= 0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ werden in einer Reibschale vorsichtig mit 3,2 g (= 0,1 Mol) Schwefelblume gemischt und in einem Schlenckrohr 2 Stunden auf 120°C erwärmt. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch fast schwarz. Nach dem Abkühlen wird der Schwefel mit 50 ml CS_2 extrahiert. Die CS_2 -Lösung zeigt eine auffallend blaue bis grüne Färbung.

Der Rückstand wird in Chloroform gelöst (blaue bis grünblaue, mitunter rotviolette Farbe) und mit Äther wieder ausgefällt, wobei ein braunes Pulver anfällt.

gef. C	30,36	H	2,34	N	5,67
	28,90		2,18		0,28
	51,04		4,21		9,73

Aus der Mutterlauge kann ebenso wie aus der CS_2 -Lösung nach vorsichtigem Einengen mit Äther eine rosafarbene Verbindung ausgefällt werden, die sich in ihrer Zusammensetzung als Schwefel erweist.

Molgew. ber. 256,5
gef. 260

7. Umsetzungen mit Disulfiden; Darstellung von Dimercaptopalladium(II)- und -platin(II)-Komplexen

400 mg (= 0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ bzw. 350 mg (= 0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden mit der zehnfachen Molmenge des entsprechenden Disulfids R-S-S-R und 1 g Triphenylphosphin in absolutem Chloroform gelöst und zwei bis drei Stunden am

Rückfluß erwärmt. Durch Zugabe von Petroläther werden die farblosen bis hellgelben Verbindungen ausgefällt und aus phosphinhaltigem Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Analysenwerte der dargestellten Verbindungen sind in Tab. XXII aufgeführt.

III. Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit NO-Verbindungen sowie Kohlenmonoxid

1. Darstellung von Di-~~μ~~-azidotetrakis(triphenylphosphin)-dipalladium(II)- und -platin(II)-Salzen

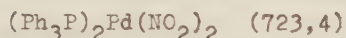
1 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (0,7 g) bzw. 1 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ (0,8 g) werden in 50 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 1 mMol des entsprechenden Nitrosylsalzes (117 mg NOBF_4 ; 175 mg NOPF_6 ; 130 mg NOClO_4) versetzt. Nach etwa zwei Stunden ist die heftige Gasentwicklung beendet. Man filtriert und füllt mit absolutem Äther. Umkristallisieren aus Chloroform oder Dichlormethan/Äther ergibt hellgelbe (Pd) bzw. farblose (Pt) Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute, die sich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 mäßig gut lösen. Die Perchlorat-Salze zersetzen sich beim Erhitzen explosionsartig.

Analysenwerte siehe Tab. XXI

2. Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit Isoamylnitrit

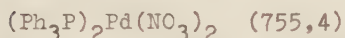
0,5 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (0,35 g) werden in möglichst wenig Benzol oder Dichlormethan gelöst und mit 10 ml Isoamylnitrit versetzt. Nach drei bis vier Stunden (25°C) erhält

man farblose Kristalle, die mit CHCl_3 gewaschen werden und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich sind.



ber.	C	59,79	H	4,18	N	3,87
gef.		59,24		4,38		3,64

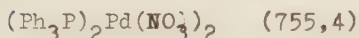
Eine Suspension von 1 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$ (0,7 g) oder 1 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (0,7 g) in 20 ml Isoamylnitrit/Chloroform (1:1) wird 20 Stunden (25°C) stehengelassen. Man filtriert, fällt mit Äther und kristallisiert die gelbe Substanz aus Dichlormethan/Äther um.



ber.	C	57,27	H	4,01	N	3,71
gef.		57,45		4,13		3,45

3. Reaktion von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit N-Methyl-N-Nitrosoacetamid $\text{CH}_3\text{-CO-N(NO)CH}_3$

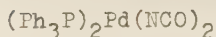
1 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (0,7 g) wird in 30 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 10 mMol Nitrosoacetamid (1 g) versetzt. Nach 20 Stunden wird filtriert und mit Äther/Alkohol (5:1) gefällt. Umkristallisieren aus Chloroform/Äther ergibt den Nitratopalladium(II)-Komplex.



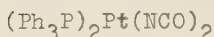
ber.	C	57,27	H	4,01	N	3,71
gef.		57,30		4,21		3,32

4. Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit N-Nitroso-methylharnstoff $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{NO})\text{CH}_3$

1 mMol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ (Pd : 0,7 g; Pt : 0,8 g) wird in 30 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 40 mMol Nitroso-methylharnstoff (4 g) in 30 ml absolutem Dichlormethan versetzt. Nach 50 Stunden wird filtriert, mit Äther gefällt und aus Chloroform/Äther umkristallisiert.



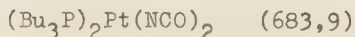
ber.	C	63,83	H	4,23	N	3,92	MG	714,8
gef.		63,93		4,36		3,61		703 (in CHCl_3)



ber.	C	56,79	H	3,76	N	3,49	MG	803,7
gef.		56,80		4,05		3,31		790 (in CHCl_3)

5. Reaktion von $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit Kohlenmonoxid

1 mMol $(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ (0,68 g) wird in 80 ml Essigsäure-äthylester/Dichlormethan (3:1) gelöst. Aus einer CO-Bombe wird während 24 Stunden getrocknetes CO langsam (etwa 2 Blasen/Sek.) durch die Lösung (25°C) geleitet. Nach dem Einengen auf etwa 1/3 des ursprünglichen Volumens wird mit Petroläther gefällt und aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert.



ber.	C	45,67	H	7,96	N	4,10	Pt	28,55
gef.		45,40		8,62		4,04		27,67

IV. Cycloadditionsreaktionen von $(R_3P)_2M(N_3)_2$ ($M = Pd, Pt$)

1. Reaktionen von $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$ mit Isocyaniddichloriden

1 mMol $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$ (Pd : 0,7 g; Pt : 0,8 g) wird in 60 ml absolutem Chloroform gelöst und mit 1 g Trichlor-methylisocyaniddichlorid $CCl_3N=CCl_2$ versetzt. Innerhalb einer Stunde ist die Umsetzung beendet, man fällt mit absolutem Äther und kristallisiert aus Chloroform/Äther um.

$(Ph_3P)_2PtCl_2$ (790,6)

ber. C 54,58 H 3,80

gef. 54,12 3,92

$(Ph_3P)_2PdCl_2$ (701,9)

ber. C 61,61 H 4,28

gef. 61,52 4,33

Wie oben beschrieben verläuft auch die Umsetzung mit Pentachlorphenylisocyaniddichlorid zu den Dichloro-Komplexen $(Ph_3P)_2MCl_2$ ($M = Pd, Pt$).

Im IR-Spektrum der Reaktionslösungen ist kein Azid mehr nachzuweisen.

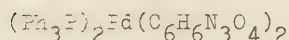
2. Reaktionen von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit

$(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$; Darstellung von Bis(4.5-dimethoxycarbonyl-triazolato)bis(triphenylphosphin)palladium(II)

0,7 g (= 1 mMol) $(Ph_3P)_2Pd(N_3)_2$ werden in 200 ml absolutem Benzol gelöst und mit 3 ml Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt. Man läßt die gelbgrüne Lösung 70 Stunden bei Raumtemperatur stehen, filtriert und engt im Vakuum

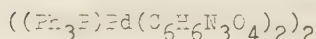
bis auf 50 ml ein. Mit absolutem Petroläther (80 ml) wird ein braunes, öliges Produkt ausgefällt, das zweimal mit je 40 ml Äther gewaschen wird. Dabei bilden sich gelbbraune Kristalle, die aus 40 ml absolutem Chloroform/Äther in Gegenwart von 6 g Triphenylphosphin umkristallisiert werden.

Gelbes, mikrokristallines Pulver oder orangerote, rhombische Kristalle vom Schmp. 219° - 220°C ; Ausbeute ca. 70%



ber.	C	57,70	H	4,24	N	8,41	Pd	10,65	MG	999,3
gef.		58,27		44,44		8,37		10,77		960
		57,47		4,40		8,63				

Kristallisiert man das Rohprodukt nicht aus triphenylphosphinhaltigem Chloroform/Äther um, so erhält man ein gelbes Pulver vom Schmp. 216° - 217°C .



ber.	C	48,89	H	3,69	N	11,40	MG	1473,9
gef.		48,61		3,82		10,47		1434

Wie oben beschrieben, jedoch unter Zugabe von 5 g Triphenylphosphin werden $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und Acetylendicarbonsäuredimethylester umgesetzt. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrot. Man fällt mit Petroläther ein orangefarbenes Produkt aus, das sich auch unter Stickstoffatmosphäre allmählich in ein braunes Harz zersetzt. Rasches, mehrfaches Extrahieren mit Äther/Benzol (2:1) ergibt ein hellgelbes Gemisch aus den Verbindungen (7) und (8) vom Schmp. 230° -

232°C; Lit. (7) 253° - 255°C, (8) 180° - 220°C (Lit. 143)

$C_{30}H_{27}O_8P$

ber. C 65,93 H 4,98 MG 546,5

gef. 65,35 4,94 565

IR-Spektrum (cm^{-1}) (fest in KBr):

690 vs, 694 vs, 718 s, 726 s, 745 vs, 755 vs, 772 sh, 776 s, 789 s, 824 w, 831 sh, 847 sh, 862 m, 871 m, 898 m, 926 m, 940 s, 962 s, 1000 s, 1008 s, 1013 s, 1028 s, 1036 vs, 1083 vs, 1107 vs, 1115 vs, 1133 vs, 1184 vs, 1209 vs, 1245 s, 1316 vs, 1344 s, 1357 s, 1393 vs, 1439 vs, 1449 vs, 1484 s, 1495 s, 1529 vs, 1575 m, 1587 m, 1636 s, 1664 vs, 1695 vs, 1712 vs, 1742 vs, 1761 sh, 2848 m, 2915 m, 2941 s, 2985 m, 3058 m;

3. Darstellung der Tetrazolato-Komplexe $(R_3P)_2Pt(N_4C-R')_2$

Sämtliche Versuche werden in trockenen Lösungsmitteln (Toluol, Nitril) durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen 50 bis 250 ml Rundkolben.

1 mMol von $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ (ca. 0,35 - 0,4 g) wird in 80 ml Toluol suspendiert und mit einem 20fachen Überschuß des Nitrils versetzt oder gleich direkt in 30 - 50 ml des Nitrils gelöst oder suspendiert. Die Reaktionszeiten betragen zwei bis zwanzig Stunden bei 80°C (vgl. Tab. XXIII). Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der trockene Rückstand aus Chloroform/Äther umkristallisiert. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ.

Alle Verbindungen sind farblos, zeigen keine meßbare Leitfähigkeit und lösen sich nur in polaren Lösungsmitteln wie

Tabelle XXII

Analysenwerte dargestellter Verbindungen aus den Umsetzungen
organischer Disulfide und Isothiocyanate mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$

Verbindung	C		H		S		N		MG	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef. +)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SPh})_2$	61,46	60,81	4,30	4,21	6,84	6,85			938,2	933
$(\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SPh})_2$	52,86	53,14	7,89	8,10	7,84	8,04			818,1	832
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{SBu})_2$	58,85	58,63	5,39	4,77	7,14				898,4	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{SCH}_3)_2$	62,94	62,84	5,00	4,29	8,84	8,70			724,8	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S})_2$	50,58	51,15	3,82	3,59	6,75		11,80	11,85	950,0	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{S})_2$	55,38	55,78	4,21	4,22	7,45	7,43	13,01	13,13	861,3	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{S})_2$	60,95	60,89	4,09	4,26	6,51	6,27	11,37	11,07	985,4	

+) in Chloroform

Tabelle XXIII

Darstellung der Tetrazolatoplatin(II)-
Komplexe $(R_3P)_2Pt(N_4C-R')_2$

eingesetztes Nitril	Lösungs- mittel	Temperatur/ Dauer
Acetonitril	dto.	80°C/16 Std.
Propionitril	dto.	80°C/16 Std.
Butyronitril	dto.	80°C/16 Std.
Benzonitril	dto.	80°C/10 Std.
3-Cyanopyridin	Toluol	90°C/10 Std.
p-Nitrobenzonitril	Toluol	80°C/ 4 Std.
2-Methoxypropio- nitril	dto.	80°C/16 Std.

Chloroform, Dichlormethan, Nitrobenzol oder THF.

Kinetische Messungen

In einem Reagenzglas mit PVC-Stopfen werden jeweils 20 mg (ca. 0,025 mMol) $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ eingewogen und in 2 - 3 ml des vorgewärmten Nitrils bzw. 2 - 3 ml Chloroform, THF, Benzol etc. unter Zugabe eines 30 - 35fachen molaren Überschusses an festem Nitril gelöst und in einem Thermostaten auf die Reaktionstemperatur gebracht.

Methode A Mit einer 1 ml Spritze werden in die thermostatisierbare IR-Küvette Proben der Lösung gespritzt. Dort findet die weitere Reaktion statt und kann laufend verfolgt werden.

Tabelle XXIV

Analysenwerte der dargestellten Tetrazoloplatin(II)-Komplexe⁺)

Verbindung	C		H		N		MG	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef. ++)
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₆ H ₄ NO ₂)N ₃	54,28	53,79	3,58	3,52	11,78	11,68	951,9	946
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₆ H ₄ NO ₂) ₂	54,60	54,55	3,48	3,52	12,73	12,50	1100,0	
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₂ H ₄ OCH ₃) ₂	54,26	54,15	4,55	4,85	11,51	11,15	974,3	955
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₆ H ₅) ₂	59,46	58,05	3,99	4,09	11,09	10,84	1009,8	981
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-CH ₃) ₂	54,24	53,98	4,10	4,22	12,65	12,46	886,2	
(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-CH ₃) ₂	43,91	43,76	7,90	7,84	14,63	14,58	766,0	
(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₂ H ₅) ₂	45,39	45,60	8,13	7,83	14,11	14,26	794,1	805
(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₃ H ₇) ₂	46,76	46,73	8,34	8,10	13,63	12,98	822,1	845
(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₆ H ₅) ₂ +++)	51,28	51,25	7,25	7,12	12,59	12,33	890,2	902
(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₅ H ₄ N) ₂	48,48	48,60	7,01	7,03	15,70	15,55	892,0	902
(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-CF ₃) ₂	38,49	39,13	6,23	6,56	12,82	12,75	873,8	
(Bu ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-C ₆ H ₅) ₂	56,96	56,24	4,99	5,05	11,55	10,67	970,0	964
(Bu ₂ PhF) ₂ Pt(N ₄ C-C ₆ H ₅) ₂	54,21	53,51	6,07	6,18	12,04	10,86	930,0	
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-SCH ₃) ₂	50,58	50,46	3,82	3,59	11,80	11,23	950,0	940
(Ph ₃ P) ₂ Pt(N ₄ C-SCH ₃) ₂ CHCl ₃	46,05	46,06	3,49	3,98	10,48	10,15	1069,4	

+) N₄C-R = 5-R-Tetrazolato-

++) in Chloroform

+++) N₄C-C₅H₄N = 3-Tetrazolato-pyridin

Methode B Für eine Umsetzung werden mehrere gleiche Lösungen angesetzt. In zeitlichen Abständen werden die Reagenzgläser nacheinander aus dem Thermostaten genommen und mit einer Eis/Kochsalz-Lösung rasch abgekühlt. Aus der erkalten Lösung wird mittels einer 1 ml Spritze eine Probe in die IR-Küvette gespritzt und die Extinktion der $\nu_{as}-N_3$ -Bande gemessen.

Methode C Bei den Reaktionen mit kleiner Geschwindigkeitskonstante werden aus den thermostatisierten Lösungen mittels einer 1 ml Spritze Proben in zeitlichen Abständen entnommen und in der IR-Küvette vermessen.

Die Analysenwerte der dargestellten Tetrazolatoplatin(II)-Komplexe sind in Tab. XXIV aufgeführt.

4. Reaktionen von $(R_3P)_2PtX_2$ mit Malodinitril und Cyanessigsäuremethylester ($X = N_3, NCO, Cl$)

A. Umsetzungen der Diazido-Komplexe

1 mmol $(R_3P)_2Pt(N_3)_2$ ($R_3P = Bu_3P$: 0,68 g; $R_3P = Ph_3P$: 0,8 g) wird in 80 bis 150 ml Benzol unter Zugabe von 4-bis 6 g Malodinitril bzw. 6 ml Cyanessigsäuremethylester vier Stunden unter Rückfluß erwärmt.

a) (Malodinitril) Man filtriert, wäscht den Rückstand mit wenig kaltem Chloroform, dann mit heißem Benzol (10 ml). Zurück bleibt ein farbloses bis beigefarbenes Pulver.

$(\text{NC-CH}_2\text{-CN})_n$ (132,3) bzw. (188,3) $n = 2$ bzw. 3

ber.	C	54,54	H	3,05	N	42,40
gef.		53,34		3,12		42,40

Massenspektrum: Molekularpik ca. 188

IR-Spektrum: Die dimere Form kann durch Vergleich der IR-Absorptionen der oben beschriebenen Verbindung mit den IR-Absorptionen von dargestelltem dimerem Malodinitril (Lit. 124) nachgewiesen werden.

b) (Cyanessigsäuremethylester) Man filtriert, zieht das Lösungsmittel ab (Rückstand ölig und braun), wäscht mit Alkohol und kühlt die eingeeengte alkoholische Phase auf -18° bis -20°C . Farblose Kristalle

$(\text{NC-CH}_2\text{-CO}_2\text{CH}_3)_2$

ber.	C	48,48	H	5,07	N	14,14	MG	196,2
gef.		48,19		4,86		13,42		201 (in CHCl_3)

B. Umsetzungen der Dichloro- bzw. Diisocyanato-Komplexe

Wie unter A) beschrieben wird 1 mmol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$: 0,79 g; $\text{X} = \text{NCO}$: 0,8 g) mit Malodinitril bzw. Cyanessigsäuremethylester umgesetzt. Nach dem Aufarbeiten (vgl. oben) werden die Ausgangssubstanzen zurückisoliert.

5. Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit Schwefelkohlenstoff und organischen Isothiocyanaten

A. Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit CS_2

0,8 g (1 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ werden in 50 ml CS_2 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man zieht anschließend CS_2 im Vakuum ab und kristallisiert den hellbraunen Rückstand aus Chloroform/Äther um.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$ (836,2)

ber. C 54,62 H 3,62 N 3,35

gef. 54,52 3,68 3,30

B. Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit Methylisothiocyanat

0,4 g (0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ werden in 150 ml absolutem Benzol gelöst und mit 1 ml CH_3NCS versetzt. Man erwärmt die Lösung kurzzeitig auf 80°C und läßt dann fünf Stunden bei Raumtemperatur stehen. Durch Abkühlen der Lösung auf 0°C fällt das farblose Cycloaddukt als schwerlösliches Pulver aus. Ausbeute 20 - 30%

Analysenwerte siehe Tab. XXII

Arbeitet man mit einem großen Überschuß an CH_3NCS und in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan, so treten Verunreinigungen unbekannter Zusammensetzung auf, die sich von dem Komplex Bis(1-methyl-tetrazolinthionato)bis(triphenylphosphin)platin(II) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{S})_2$ nicht abtrennen lassen.

In feuchtem Chloroform bildet sich nach kurzer Zeit ein geringfügiger Niederschlag. Abfiltrieren und Waschen mit Chloroform ergibt Di(N,N'-dimethylthioharnstoffamido)platin(II) $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{N-CS-NHCH}_3)_2$

IR-Spektrum (cm^{-1})(fest in KBr):

3390 m, 3125 m, 3049 vs, 2941 vs, -2857 s, 1667 s, 1626 m, 1587 vs, 1510 vs, 1499 sh, 1412 s, 1381 s, 1370 s, 1307 s, 1231 s, 1160 s, 1101 s, 950 m;

Analysenwerte siehe Tab. XXII

C. Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit Methylisothiocyanat und Phenylisothiocyanat

0,7 g (1 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden mit 2 ml Methyl- oder Phenylisothiocyanat nach dem unter B) beschriebenen Verfahren behandelt. Fällern mit Äther ergibt gelbe, in Dichlormethan oder Chloroform nur sehr schwer lösliche Kristalle von Bis(1-methyl- bzw. Bis(1-phenyl-tetrazolinthionato)bis(triphenylphosphin)palladium(II) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_4\text{S})_2$ bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{S})_2$

Analysenwerte siehe Tab. XXII

D. Versuche mit Kohlendioxid und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$

0,35 g (0,5 mMol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden in 30 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wird vorsichtig in einen zu 2/3 mit Trockeneisstücken gefüllten Autoklaven (100 ccm; maximale Belastbarkeit: 100 at) gefüllt.

Mit einem Wasserbad (40° bis 60°C) kann der Druck im Autoklaven (50 bis 90 at) verändert werden.

Nach einwöchiger Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen,

der Rückstand mit wenig Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Im IR-Spektrum der getrockneten Substanz lassen sich Spuren des Isocyanatopalladium(II)-Komplexes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ durch die $\nu_{\text{as}} \text{NCO}$ -Bande bei 2210 cm^{-1} nachweisen.

6. Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ mit Methylthiocyanat

A. Darstellung von Bis(5-methylmercapto-tetrazolato) bis(triphenylphosphin)platin(II)

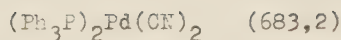
0,4 g (0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ werden in absolutem, alkoholfreiem Chloroform (30 ml) gelöst und mit 2 ml Methylthiocyanat $\text{CH}_3\text{-SCN}$ versetzt. Nach acht Stunden bei Raumtemperatur ist die Reaktion beendet, man filtriert, fällt mit absolutem Äther und kristallisiert aus Chloroform/Äther um. Farbloses Pulver; Ausbeute ca. 70%

Analysenwerte siehe Tab. XXIV

B. Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit Methylthiocyanat

0,35 g (0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden in trockenem Chloroform gelöst und mit 2 ml Methylthiocyanat versetzt. Innerhalb von 15 bis 20 Minuten entfärbt sich die zunächst orangegelbe Lösung. Man filtriert, fällt mit Äther und kristallisiert das farblose, kristalline Produkt aus triphenylphosphinhaltigem Chloroform/Äther

um.



ber.	C	66,82	H	4,43	N	4,10
gef.		66,44		4,69		3,54
		67,23		4,98		3,89

0,35 g (0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden in 10 ml Methylthiocyanat suspendiert. Nach etwa einer Stunde hat sich die Lösung fast entfärbt. Man fällt mit absolutem Äther, wäscht mit Äther nach und kristallisiert den Rückstand aus absolutem (alkoholfreiem), triphenylphosphinhaltigem Chloroform/Äther um. Hellgelbes Pulver; Ausbeute ca. 70%



ber.	C	55,38	H	4,21	N	13,01
gef.		43,08		4,42		10,44
		56,73		5,07		9,54

Im IR-Spektrum der Produkte findet sich stets eine schwache Bande bei 2132 cm^{-1} , die Cyanidliganden zugeordnet werden muß.

7. Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ (M = Pd, Pt) mit organischer Isocyanaten R-NCO

A. Reaktionen mit Methylisocyanat

0,5 mmol $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ (M = Pd: 0,35 g; M = Pt: 0,4 g) werden in 30 ml absolutem Dichlormethan gelöst und mit 1 ml Methylisocyanat versetzt. Nach 18 bis 20 Stunden wird mit absolutem Äther gefällt und aus Chloroform/Äther umkristallisiert.

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCO})_2$ (714,8)

ber. C 63,83 H 4,23 N 3,92

gef. 64,53 4,33 3,78

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ (803,7)

ber. C 56,79 H 3,76 N 3,49

gef. 56,31 3,82 3,49

Bei Zugabe von 10 oder mehr ml Methylisocyanat zur Lösung der Komplexe tritt augenblicklich Erstarrung zu einem gelartigen Kuchen ein. Durch wiederholtes Extrahieren mit Äther/Alkohol/Aceton (2:1:1) und Fällern mit Petroläther werden farblose Kristalle vom Schmp. 174° bis 175°C erhalten.

Trimethylisocyanursäure $(\text{CH}_3\text{NCO})_3$ Schmp. $175^\circ - 176^\circ\text{C}$ x)

ber. C 42,11 H 5,29 N 24,55 MG 171,2

gef. 42,26 5,56 23,18 177

B. Reaktionen mit Phenylisocyanat

0,35 g (0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden in 20 ml absolutem Chloroform gelöst und mit 10 ml Phenylisocyanat versetzt. Nach einigen Stunden hat sich ein farbloser Kristallbrei abgesetzt. Man filtriert und wäscht mit wenig kaltem Chloroform nach. Umkristallisieren aus heißem Alkohol oder Chloroform/Petroläther ergibt farblose Kristalle von Triphenylisocyanursäure. Schmp. gef. $274 - 275^\circ\text{C}$ Lit. 275°C x)

x) Beilstein Bd. XXVI, S. 249ff.

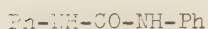


ber. C	70,58	H 4,23	N 11,76	MG	357,1
gef.	70,56	4,50	11,75		355

Die Mutterlauge wird zur Trockne eingeeengt und mit viel Äther gewaschen. Der gelbbraune Rückstand besteht aus Ausgangskomplex, wenig Isocyanato-Komplex und anderen ungeklärten Komplexverbindungen.

Aus der ätherischen Phase kann nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Waschen mit eiskaltem Chloroform farbloser N,N'-Diphenylharnstoff erhalten werden.

Schmp. gef. 237 - 238°C Lit. 239°C x)



ber. C	73,57	H 5,70	N 13,20	MG	212,2
gef.	73,21	5,50	13,15		213

In der Umsetzung mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ (C, 35 g) unter sonst gleichen Bedingungen entsteht bevorzugt N,N'-Diphenylharnstoff.



ber. C	73,57	H 5,70	N 13,20
gef.	73,92	5,82	12,94

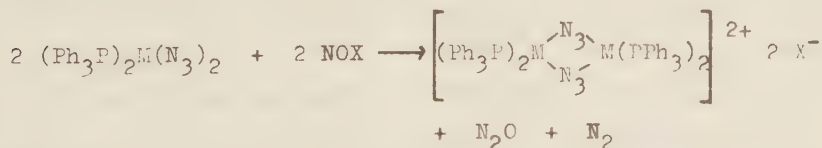
x) Beilstein Bd. XXII, S. 352

ZUSAMMENFASSUNG

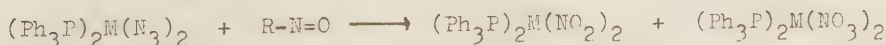
Die IR-, ^{31}P -NMR- und ^{14}N -NMR-Spektren sowie Dipolmomente einer Reihe phosphinhaltiger, tetrakoordinierter Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{MX}_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{Pseudohalogenid}$) werden mitgeteilt und im Hinblick auf die Struktur und Bindung der Komplexe diskutiert. Die unterschiedliche Lage der in den Spektren auftretenden Absorptionen läßt sich nur durch eine gleichzeitige Annahme von σ - und π -Anteilen in den Metall-Ligand-Bindungen erklären. Dabei sind die Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ der planaren d^8 -Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$ in den cis-Isomeren deutlich größer als in den trans-Isomeren. Im allgemeinen können die Kopplungskonstanten mit den β -Werten der nephelauxetischen Serie korreliert werden.

In den Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) erweist sich die Azidgruppe auffallend reaktionsfreudig.

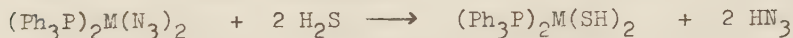
In den Umsetzungen mit Nitrosylsalzen NOX erfolgt die Abstraktion eines Azidliganden unter Bildung kationischer, azidverbrückter, dimerer Komplexe:



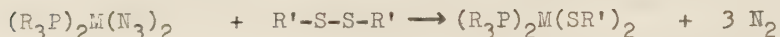
Mit organischen Nitrosoverbindungen bilden sich Nitro- und Nitrato-Komplexe:



Unter Substitution der Azidliganden bilden sich mit Schwefelwasserstoff Hydrogensulfido-Komplexe:



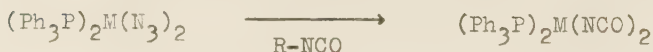
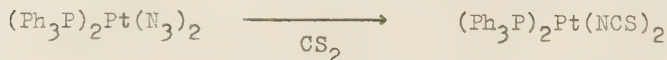
Mit organischen Disulfiden erfolgt eine vollständige Azidabstraktion unter Bildung von Dimercapto-Komplexen:



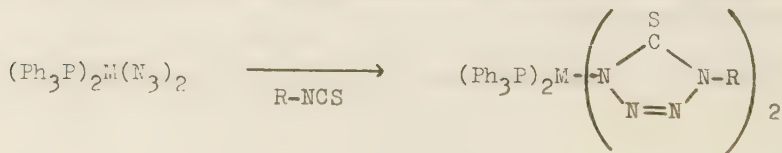
Ein neuer Polyschwefelchelatekomplex entsteht durch Reaktion von Ammonium-tris(pentasulfido)platinat(IV) mit Triphenylphosphin:



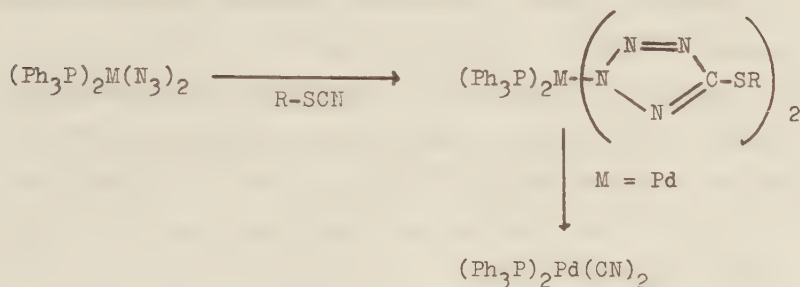
Die komplexe Azidgruppe setzt sich besonders leicht mit Heterocumulenen um. Bei den Umsetzungen von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit CS_2 bzw. von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) mit organischen Isocyanaten R-NCO bilden sich - vermutlich mit metallkoordinierten Heterocyclen als Zwischenstufe - Isothiocyanato- bzw. Isocyanato-Komplexe:



Bei den Umsetzungen mit organischen Isothiocyanaten können die Produkte mit heterocyclischen Liganden gefaßt werden:



$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) reagieren rasch mit organischen Thiocyanaten zu Di(5-mercaptotetrazolato)-Komplexen, die sich im Falle $\text{M} = \text{Pd}$ in noch ungeklärter Weise in die Dicyano-Komplexe zersetzen:



Ein besonders interessantes Verhalten zeigen komplexgebundene Azide gegenüber isolierten Dreifachbindungen. So führen die Umsetzungen von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit organischen Nitrilen im Sinne einer 1.3-dipolaren Cycloaddition zur Bildung thermisch recht stabiler Bis(tetrazolato)-platin(II)-Verbindungen:



Nach kinetischen Untersuchungen reagieren elektronenarme Nitrile, in der Reihe para -substituierter Benzonitrile gemäß $\text{O}_2\text{N-} > \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C-} > \text{Cl-} > \text{H-} > \text{H}_3\text{C-} > \text{H}_3\text{CO-}$, besonders schnell mit Azidometall-Komplexen.

Ebenso nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem π -Akzeptorvermögen bzw. zunehmender σ -Donorstärke der Phosphinliganden in $\text{cis-}(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ zu:

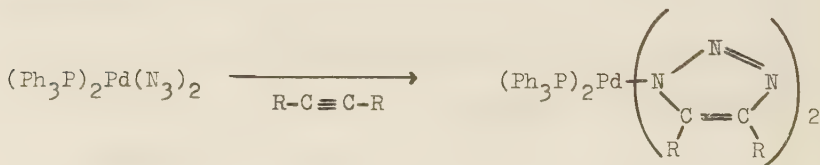


Die für die Umsetzungen von $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit Phenyl- und Äthylcyanid gefundenen Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ entsprechen den für 1.3-dipolare Cycloadditionen zu erwartenden Werten.

Die Tetrazolat-Liganden in $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-R}')_2$ können über das N^1 - oder N^2 -Atom an das Metall gebunden sein. Für die Verbindungen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_4\text{C-CH}_3)_2$ lassen sich die dabei auftretenden Bindungsisomeren $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen.

Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester setzt sich

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ unter Bildung von Bis(4.5-dimethoxycarbonyl-triazolato)bis(triphenylphosphin)palladium(II) um:



LEBENS LAUF

Am 22. Februar 1945 wurde ich als erster Sohn des Elektroingenieurs Heinrich Kreutzer und seiner Ehefrau Vilja, geb. Heße in Berlin geboren.

Von 1951 bis 1955 besuchte ich die Werdenfels-Volksschule, von 1955 bis 1965 die Klenze-Oberrealschule in München. Dort legte ich im Juni 1965 die Reifeprüfung ab.

Im November 1965 begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Im Oktober 1967 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung, im Februar 1969 den mündlichen Teil des Diplomchemiker-Hauptexamens. Seit März 1969 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Beck an meiner Diplom- (beendet Oktober 1969) und Doktorarbeit.

Im Mai 1970 wurde ich als Stipendiat in die Studienstiftung des deutschen Volkes aufgenommen.

Seit über einem Jahr bin ich wissenschaftlicher Angestellter im Institut für anorganische Chemie der Universität München.

